

Dynamische Rasterkraftmikroskopie mit kleinen Amplituden an Luft und in Flüssigkeiten



DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
der Fakultät für Physik der Universität Regensburg

vorgelegt von

Elisabeth Wutscher geb. Köstner

aus Wörth a.d. Donau

Dezember 2011

Promotionsgesuch eingereicht am: 08.12.2011

Datum des Promotionskolloquiums: 22.06.2012

Die Arbeit wurde angeleitet von: Prof. Dr. Franz J. Gießibl

Prüfungsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. John Schliemann

1. Gutachter: Prof. Dr. Franz J. Gießibl

2. Gutachter: Prof. Dr. Christian Schüller

Weiterer Prüfer: Prof. Dr. John Lupton

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	5
2. Dynamische Rasterkraftmikroskopie	7
2.1. Amplitudenmodulations-Rasterkraftmikroskopie	8
2.2. Frequenzmodulations-Rasterkraftmikroskopie	11
2.2.1. Funktionsweise	11
2.2.2. Rauschquellen	13
2.3. Kräfte zwischen Spitze und Probe	17
3. Versuchsaufbau	19
3.1. Steuer- und Regelelektronik	19
3.2. Verwendete Messköpfe	19
3.2.1. Park Scientific Instruments - Messkopf	19
3.2.2. Selbstaufgebauter Messkopf für vertikale Messungen	21
3.3. Sensoren und Signaldetektion	26
3.3.1. qPlus Sensor	26
3.3.2. Spitzenmaterial	28
3.3.3. Kraftsignalwandler	29
3.3.4. Charakterisierung der Sensoren	31
3.4. Amplitudenregler	33
4. Probensysteme	35
4.1. Eichgitter	35
4.2. Silizium (111) - UHV präpariert	36
4.3. Graphit	37
4.4. Epitaktisches Graphen	39

4.5. Calcit	41
5. Messungen an Luft	43
5.1. Eichgitter	43
5.2. Quantenpunkte	44
5.3. Silizium (111)	46
5.4. Graphit	47
5.5. Calcit	48
5.6. Graphen	49
6. Messungen in Flüssigkeit	61
6.1. Eichgitter in Öl	62
6.2. Calcit in Polyethylenglycol	63
7. Zusammenfassung	69
Appendix	71
A. Die Stimmgabel als harmonischer Oszillator	71
B. Analyse des Rauschens aus dem thermisch angeregten Spektrum .	73
Literaturverzeichnis	76
Danksagung	87

1. Einleitung

In den letzten Jahren wurden an Luft und in Flüssigkeiten hochauflösende Bilder auf der atomaren Skala mit der Frequenzmodulations-Rasterkraftmikroskopie (engl.: Frequency Modulation Atomic Force Microscopy: FM-AFM) erzielt. Zum Beispiel gelang es 2005 Fukuma *et al.* [1], auf der (001) Oberfläche von Muskovitglimmer in Wasser, echte atomare Auflösung abzubilden. Dies gelang mit Hilfe von Federbalken aus Silizium mit integrierten Spitzen (engl.: cantilever) als Kraftsensor und unter der Verwendung von kleinen Schwingungsamplituden [2]. Die Eigenfrequenz f_0 dieser Cantilever liegt bei etwa 150 kHz und die Steifigkeit k bei etwa 40 N/m.

Ursprünglich war die Frequenzmodulations-Kraftmikroskopie der erfolgversprechendste Messmodus für hochauflösende Rasterkraftmikroskopie im Ultrahochvakuum (UHV). Dort wurden vor kurzem beeindruckende Resultate sowohl bei Raum- als auch bei Tieftemperatur mit der FM-AFM erzielt. Mit dem qPlus Sensor, ein Kraftsensor, der auf einer Stimmgabel basiert [3, 4] ($f_0 \approx 30$ kHz, $k \approx 1800$ N/m), wurde subatomare Auflösung auf Si(111) 7×7 erreicht [5]. Weiterhin wurde der qPlus Sensor unter anderem genutzt, um die Kraft zu messen, die man benötigt um ein Atom über eine Oberfläche zu bewegen [6] und um die chemische Struktur eines Pentacenmoleküls aufzulösen [7]. Diese Erfolge wurden durch die Verwendung der hohen Steifigkeit des qPlus Sensors und durch das Messen bei kleinen Schwingungsamplituden ermöglicht.

Generell gilt, dass für ein hohes Auflösungsvermögen kleine Schwingungsamplituden und große Federhärten der Sensoren von Vorteil sind. Diese fundamentalen Anforderungen erfüllt der qPlus Sensor, dessen Einsatzgebiet in dieser Arbeit

vom UHV auf Messungen an Luft und in Flüssigkeiten erweitert wird.

Zunächst werden in Kapitel 2 die Grundlagen der dynamischen Rasterkraftmikroskopie erläutert. Hier wird die Messmethode der Amplitudenmodulations- und die Frequenzmodulations-Rasterkraftmikroskopie erklärt. Da die FM-AFM die meist genutzte Messtechnik darstellt, wird hierfür auch auf die Rauschquellen während des Messens eingegangen.

Kapitel 3 beschäftigt sich mit der verwendeten Steuer- und Regelelektronik, den Messköpfen, dem qPlus Sensor sowie dem Amplitudenregler.

Danach werden in Kapitel 4 die verwendeten Probensysteme, wie etwa Graphit, Graphen und Calcit beschrieben.

In Kap. 5 werden erst die Messergebnisse an Luft vorgestellt, danach folgen in Kapitel 6 die in Flüssigkeit erreichten Messergebnisse.

2. Dynamische Rasterkraftmikroskopie

Mit der Erfindung des Rastertunnelmikroskops (engl.: Scanning Tunneling Microscope: STM) 1982 [8] war der Grundstein für ein neues Gebiet der Oberflächenanalyse gelegt. So konnten nun nicht nur einzelne Atome oder atomare Strukturen abgebildet werden, sondern auch Oberflächen zerstörungsfrei untersucht oder lokal verändert werden, z.B. durch lokale hohe elektrische Felder, hohe Stromdichten, die Messung von Kräften zwischen Atomen oder sogar die Manipulation von Molekülen [9]. Der schon 1986 folgende Nobelpreis für Gerd Binnig und Heinrich Rohrer bekräftigte die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten. Da es mit dem STM nur möglich ist, leitfähige Oberflächen abzubilden, folgte schon 1986 das Konzept für die Rasterkraftmikroskopie (engl.: Atomic Force Microscopy: AFM) [10]. Hiermit wurde es möglich, auf elektrischen Isolatoren Auflösungen im atomaren Bereich zu erzielen [11]. Bei der Kraftmikroskopie gibt es verschiedene Möglichkeiten, wie Kräfte gemessen werden können und somit unterschiedliche Betriebsmodi. Grundlegend wird zwischen statischer und dynamischer Rasterkraftmikroskopie differenziert. Der Kraftsensor, mit dem die Kräfte detektiert werden, ist in beiden Fällen ein einseitig eingespannter Federbalken, mit einer Spitze am freien Ende. Der Sensor besitzt eine Steifigkeit k und hat die Resonanzfrequenz f_0 .

Bei der statischen Methode wird der Sensor bei konstantem Abstand zur Probe über die Oberfläche gerastert und die Auslenkung $q = F_{ts}/k$ des Federbalkens aufgrund der Spitzen-Proben-Wechselwirkung F_{ts} gemessen. Bei einer Bindungsenergie von 1 eV und einer Abklinglänge von 0,1 nm beträgt die Spitzen-Proben-Wechselwirkung F_{ts} etwa 1,6 nN. Da eine maximale Auslenkung erzielt werden

soll, ist ersichtlich, dass für diese Messmethode nur sehr weiche Federbalken ($k \approx 0,01 \text{ N/m} - 5 \text{ N/m}$) verwendet werden können [12]. Dadurch wird das Messsystem aber anfälliger für Rauschquellen, insbesondere die Einkopplung von mechanischen Schwingungen.

Bei der dynamischen Kraftmikroskopie wird der Sensor von außen zum Schwingen angeregt, z. B. über einen Piezo, und dann schwingend über die Probe gerastert. Hierbei kann die Regelung auf verschiedene Parameter erfolgen und somit in die Amplitudenmodulations- (AM-AFM) und Frequenzmodulations-Rasterkraftmikroskopie unterteilt werden. Beide Techniken werden nun näher erläutert.

2.1. Amplitudenmodulations-Rasterkraftmikroskopie

Bei der 1987 von Martin, Williams und Wickramasinghe entwickelten Messmethode, der AM-AFM, wird der Kraftsensor (Resonanzfrequenz f_0 , Güte Q) bei einer festen Frequenz f_{drive} angeregt [13]. Wenn sich der Kraftsensor der Oberfläche nähert, verschiebt sich die Eigenfrequenz des Sensors aufgrund der Wechselwirkung mit der Oberfläche. Somit ändert sich die freie Schwingungsamplitude A_0 um einen Wert ΔA zu einem kleineren Amplitudenwert A_{set} . Diese Änderung der Schwingungsamplitude $\Delta A = A_0 - A_{set}$ wird als Regelgröße genutzt.

Der frei schwingende Sensor folgt der Bewegungsgleichung (A.1, im Appendix) eines gedämpften harmonischen Oszillators. Eine damit berechnete schematische Resonanzkurve einer freien Schwingung ist in Abb. 2.1 zu sehen (orange Kurve). Verursacht durch repulsive Kräfte, verschiebt sich die Resonanzkurve beim Schwingen an der Probe (grüne Kurve) zu höheren Resonanzfrequenzen f'_0 und die zusätzlich auftretende Dämpfung erniedrigt die Schwingungsamplitude. Dadurch ändert sich auch bei der Anregungsfrequenz f_{drive} die Schwingungsamplitude zum Wert A_{set} . Dieser Amplitudenwert A_{set} bestimmt in welchem Abstand der Sensor zur Probe schwingt.

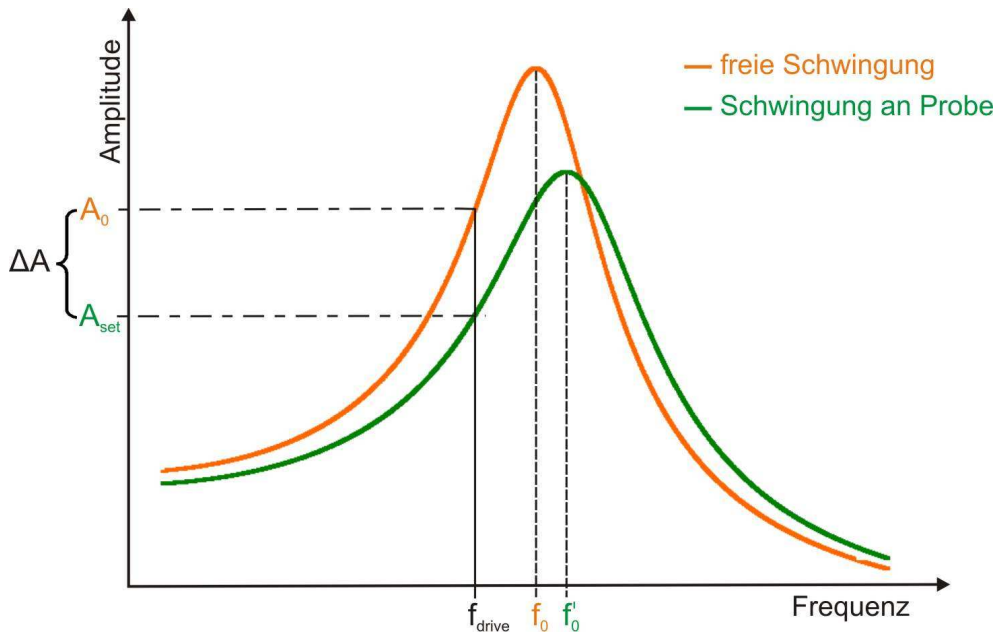


Abbildung 2.1.: Funktionsweise der Amplitudenmodulations-Rasterkraftmikroskopie (AM-AFM). Die Resonanzkurve der freien Schwingung (orange) verschiebt sich durch repulsive Krafteinwirkung von der Probe hin zu höheren Resonanzfrequenzen f_0' und wird zusätzlich gedämpft. Die Schwingung an der Probe wird durch die grüne Kurve dargestellt. Die Höhe der Amplitude bei der festen Anregungsfrequenz f_{drive} erniedrigt sich von A_0 zum Amplitudenwert A_{set} .

Wenn $f_{drive} < f_0$ ist, dann wird die Amplitude A_{set} durch repulsive Kräfte kleiner. Attraktive Kräfte würden die Amplitude vergrößern. Ebenso wird bei größer werdender Dämpfung die Amplitude kleiner und umgekehrt.

Im schematisch dargestellten Regelkreislauf in Abb. 2.2 wird gezeigt, dass der Piezo zum Anregen des Sensor ein sinusförmiges Signal der Frequenz f_{drive} vom Funktionsgenerator erhält. Weiterhin liefert der Funktionsgenerator dasselbe Signal als Referenzsignal für den Lock-in Verstärker. Das Kraftsignal vom Sensor wird durch den Kraftsignalwandler verstärkt und dann ebenfalls in den Lock-in Verstärker eingespeist. Dort wird die Amplitude A_{set} des Kraftsignals bei der Frequenz f_{drive} ermittelt, ebenso wie die Phasenverschiebung zwischen Anregungssignal und Kraftsignal. Die Änderung der Amplitude ΔA und die Phasenänderung

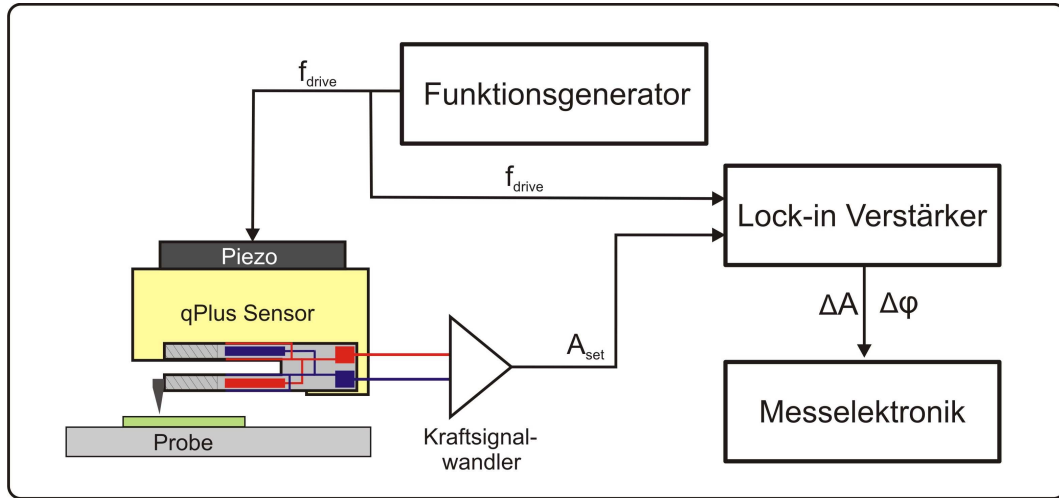


Abbildung 2.2.: Schematische Darstellung der Amplitudenmodulations-Kraftmikroskopie. Der Kraftsensor wird mit einem sinusförmigen Signal der Frequenz A_{drive} über einen Piezo angeregt. Die Amplitude A_{set} (bei der Frequenz A_{drive}) des Schwingungssignals vom Kraftsensor wird im Lock-in Verstärker ermittelt und die Differenz $\Delta A = A_0 - A_{set}$ (im Bezug auf die ungestörte Amplitude A_0) an die Regelelektronik weitergegeben. Als weitere Regelgröße wird auch die Phasenverschiebung $\Delta\varphi$ zwischen Anregungssignal und Schwingungssignal aufgezeichnet.

$\Delta\varphi$ werden an die Regelelektronik weitergegeben.

Generell wird die Anregungsfrequenz f_{drive} so gewählt, dass die Steigung der Amplitude in Abhängigkeit von der Frequenz, an diesem Punkt maximal wird. So kann für kleine Änderungen der Resonanzfrequenz Δf die bestmögliche Auflösung in der Änderung der Amplitude detektiert werden. Demnach beträgt die optimale Anregungsfrequenz f_{drive} gemäß [13]

$$|f_0 - f_{drive}| \approx \frac{f_0}{\sqrt{8Q}}. \quad (2.1)$$

Diese Messmethode wird deshalb auch als Steigungsdetektion (engl.: slope detection) bezeichnet. Ein Nachteil ist, dass sich die Schwingungsamplitude erst nach einer Einschwingzeit von $\tau_{AM} \approx 2Q/\omega_0$ [14] ändert, wodurch sich für große Güten sehr langsame Messgeschwindigkeiten und dadurch lange Messzeiten ergeben. Vor allem unter Vakuumbedingungen ergeben sich sehr hohe Güten, wes-

halb hierfür ein anderes Messverfahren benutzt wird: die Frequenzmodulations-Kraftmikroskopie.

2.2. Frequenzmodulations-Rasterkraftmikroskopie

Die FM-AFM wurde 1991 von Albrecht, Grütter, Horne und Rugar entwickelt [14]. Zeit und Frequenz sind die Größen, die mit der größten Präzision gemessen werden können [15]. Deswegen bietet sich mit der Frequenzmodulations-Kraftmikroskopie die rauschärmste Messmethode um Kräfte detektieren zu können.

2.2.1. Funktionsweise

Bei der FM-AFM schwingt ein Sensor mit einer Steifigkeit k und einer Resonanzfrequenz f_0 nahe an der Probenoberfläche. Durch die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe, die sich im gemittelten Kraftgradienten $\langle k_{ts} \rangle$ messen lässt, ändert sich die Resonanzfrequenz des Sensors zu $f = f_0 + \Delta f$. Die Frequenzverschiebung kann beschrieben werden als [16]:

$$\Delta f = \langle k_{ts} \rangle \cdot \frac{f_0}{2k} \quad (2.2)$$

und wird als Regelgröße, in Abhängigkeit vom Probenort, verwendet.

Die Einschwingzeit $\tau_{FM} \approx \frac{1}{f_0}$ ist bei der FM-AFM von der Güte unabhängig [17]. Somit ermöglicht es dieses Messverfahren, bei großen Güten zu messen, was wiederum das Rauschen der Messung verbessert (siehe Kapitel 2.2.2).

Der Regelkreislauf der FM-AFM

Verursacht durch die Wechselwirkung mit der Probe, schwingt der Sensor mit einer Frequenz von $f = f_0 + \Delta f$ bei einer Amplitude A_0 . Dieses Kraftsignal vom Sensor wird durch einen Kraftsignalwandler verstärkt (siehe Kap. 3.3.3) und dann in den Amplitudenregler eingespeist, der einen selbstangeregten Regelkreis darstellt.

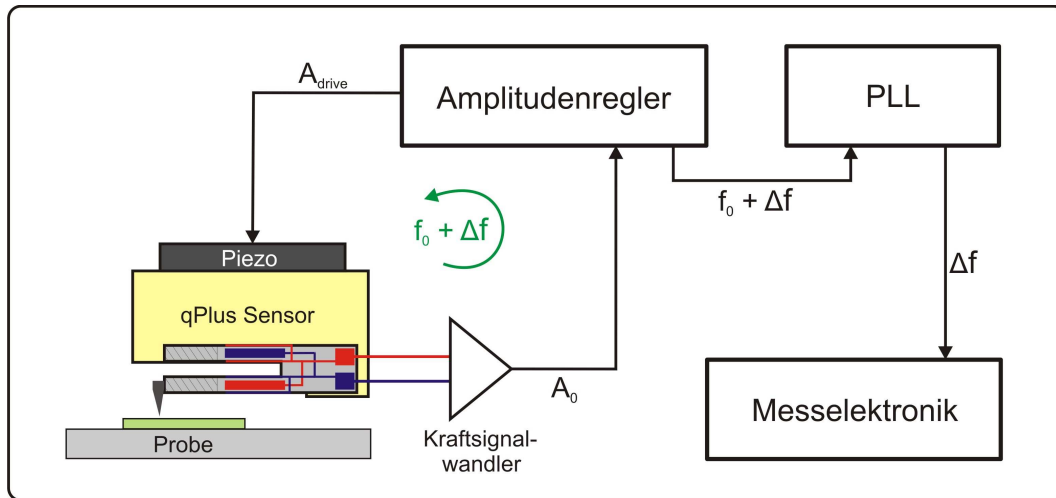


Abbildung 2.3.: Schematische Darstellung des Regelkreises bei der Frequenzmodulations-Kraftmikroskopie. Das Kraftsignal vom Sensor (mit Amplitude A_0 und Frequenz $f = f_0 + \Delta f$) wird nach der Verstärkung im Kraftsignalwandler in den Amplitudenregler eingespeist. Hier wird der erste Teil genutzt, um die Anregungsamplitude A_{drive} für den Piezo zu generieren. Sie kompensiert den durch die Dämpfung verursachten Energieverlust, wodurch die Schwingungsamplitude des Sensors konstant gehalten wird.

Der zweite Teil des Signals wird verstärkt und dann in den Nachlaufsynchronisierer (engl.: phase locked loop: PLL) gegeben, der die Änderung Δf des Kraftsignals von seiner Resonanzfrequenz detektiert und als bildgebendes Signal an die Messelektronik weitergibt.

Der Amplitudenregler ändert instantan die Anregungsamplitude A_{drive} des Piezos, um die Schwingungsamplitude A_0 des Sensors während des Messens konstant zu halten. Die genaue Funktionsweise des Amplitudenreglers wird in Kapitel 3.4 näher erläutert.

Das verstärkte Kraftsignal aus dem Amplitudenregler wird in den Nachlaufsynchronisierer (engl.: phase-locked-loop: PLL) gegeben. Dort wird die Abweichung Δf der Schwingungsfrequenz zur Resonanzfrequenz f_0 detektiert und an die Messelektronik ausgegeben. Dort dient die Frequenzverschiebung Δf als bildgebendes Signal.

2.2.2. Rauschquellen

Um die bestmögliche Auflösung im Kraftgradienten zu erzielen, gilt es herauszufinden, welche Faktoren die Genauigkeit der Messung der Frequenzverschiebung begrenzen. Diese Begrenzung geschieht durch folgende Rauschquellen: thermisches Rauschen, Detektorrauschen und Oszillatorrauschen, die wie folgt beschrieben werden.

Verursacht durch zufällige Anregungen durch die Umgebung, wird der Sensor zu thermischen Vibrationen angeregt, die wiederum zu einem **thermischen Frequenzrauschen** führen. Die zugehörige thermische Rauschdichte wurde von Albrecht *et al.* [14] beschrieben als:

$$n_{fth} = \sqrt{\frac{k_B T f_0}{\pi k A^2 Q}}. \quad (2.3)$$

Sie hängt von der thermisch gespeicherten Energie $k_B T$, dem Gütefaktor Q und der Schwingungsamplitude A des Sensors ab. Die thermische Anregung kann dazu genutzt werden, um die Resonanzkurve eines Sensors zu messen [18]. Es ist üblich, jeden Sensor vor einem Messeinsatz zuerst mit Hilfe seines thermischen Spektrums zu charakterisieren, wie genauer in Kapitel 3.3.4 erläutert wird.

Eine weitere Rauschquelle ist das **Detektorrauschen**, dass durch das Rauschen der Vorverstärker und der Verkabelung entsteht. Die Detektorrauschdichte ergibt sich zu [19]:

$$n_{f det} = \frac{\sqrt{2} n_q}{A} f_{mod}. \quad (2.4)$$

Der Ausdruck $n_q = \frac{n_{el}}{S}$ beschreibt die Auslenkungsrauschdichte, die über das Verhältnis von elektrischer Rauschdichte n_{el} und der Sensitivität S beschrieben werden kann [20]. Die Auslenkungsrauschdichte n_q ist unabhängig vom Rauschen, das vom Regelkreislauf, wie dem Amplitudenregler und dem PLL, erzeugt wird.

Kobayashi *et al.* [19] haben noch als weiteren Rauschterm das **Oszillatorrauschen** erkannt, welches besonders beim Messen mit niedrigen Gütewerten zum Tragen kommt.

Im selbstangeregten Regelkreis des Amplitudenreglers wird Rauschen, das über das Phasensignal des Sensors eingebracht wird, in Rauschen in der Frequenz des ausgegebenen Anregungssignals transferiert. Diese Rauschquelle ist indirekt proportional zur Steigung des Phasenfrequenzganges $-2Q/f_0$ an der Stelle der Resonanzfrequenz f_0 . Für einen festen Rauschwert in der Phase wird das Rauschen in der Frequenz größer mit kleineren Q Werten. Dieses Rauschen kann in der Oszillatorrauschdichte zusammengefasst werden:

$$n_{f\,osc} = \frac{f_0 n_q}{\sqrt{2QA}}. \quad (2.5)$$

Die drei genannten Rauschquellen sind unabhängig voneinander, deshalb kann das geometrische Mittel gebildet werden, um die gesamte Frequenzrauschdichte zu erhalten:

$$\begin{aligned} n_{FM} &= \sqrt{n_{f\,th}^2 + n_{f\,det}^2 + n_{f\,osc}^2} = \\ &= \sqrt{\frac{k_B T f_0}{\pi k A^2 Q} + \frac{2n_q^2}{A^2} f_{mod}^2 + \frac{n_q^2}{2Q^2 A^2} f_0^2}. \end{aligned} \quad (2.6)$$

Weiterhin sollte im Auge behalten werden, dass noch eine weitere Rauschquelle existiert. Hierbei ist das Rauschen von der materialspezifischen Temperaturabhängigkeit der Eigenfrequenz verursacht. Für Siliziumcantilever ist die Eigenfrequenz sehr stark von der Temperatur abhängig. Quarz hingegen ist bei Raumtemperatur extrem frequenzstabil [12], weshalb diese Rauschquelle für Quarz, und somit den qPlus Sensor, keine Rolle spielt. Für Siliziumcantilever kann die Rauschquelle auch vernachlässigt werden, da die Messungen in einem Inkubator stattfinden, der die Temperatur konstant auf $(298,00 \pm 0,15)$ K hält [21].

Generell hängt die Frequenzrauschdichte von verschiedenen Parametern ab: dem Sensor (charakterisiert durch f_0 und k), der Schwingungsamplitude A , der Auslenkungsrauschdichte n_q (durch den Versuchsaufbau und die Vorverstärker bestimmt) und der Güte Q , die stark vom Sensor selbst und den Umgebungsbedingungen (wie UHV, Luft oder Flüssigkeiten) abhängt.

Um die freien Parameter zu optimieren, muss man bedenken, dass nicht nur allein die Frequenzrauschdichte n_{FM} die Messauflösung begrenzt, sondern auch die Größe der Frequenzverschiebungsänderung, wie sie laut Gleichung (2.2) mit

$\delta\langle k_{ts} \rangle_{min} = \delta\Delta f \cdot \frac{2k}{f_0}$ definiert ist. Um dieses Frequenzrauschen zu erhalten, muss zuerst die Frequenzrauschdichte über die Modulationsfrequenz integriert werden [12]:

$$\begin{aligned}\delta\Delta f &= \sqrt{\int_0^B n_{FM}^2 df_{mod}} = \\ &= \sqrt{\frac{k_B T f_0 B}{\pi k A^2 Q} + \frac{2n_q^2}{3A^2} B^3 + \frac{n_q^2 f_0^2}{2Q^2 A^2} B}.\end{aligned}\quad (2.7)$$

Das Frequenzrauschen $\delta\Delta f$ entspricht der Änderung der gemessenen Frequenzverschiebung Δf bei einer FM Bandbreite B . Dadurch kann nun der minimal messbaren mittleren Kraftgradienten $\delta\langle k_{ts} \rangle_{min}$ bestimmt werden. Auf dieselbe Weise kann auch der mittlere Kraftgradient für das thermische Rauschen, das Detektor- und Oszillatorrauschen berechnet werden:

$$\delta k_{ts\ th} = 2k \frac{\delta f_{th}}{f_0} = \sqrt{\frac{4k k_B T B}{\pi f_0 A^2 Q}}. \quad (2.8)$$

$$\delta k_{ts\ det} = 2k \frac{\delta f_{det}}{f_0} = \sqrt{\frac{8}{3}} \frac{n_q k}{A f_0} B^{3/2}. \quad (2.9)$$

$$\delta k_{ts\ osc} = 2k \frac{\delta f_{osc}}{f_0} = \frac{\sqrt{2B} k n_q}{A Q}. \quad (2.10)$$

Rauschvergleich zwischen Siliziumcantilever und qPlus Sensor

Ziel dieser Arbeit ist es, mit dem qPlus Sensor an Luft und in Flüssigkeiten zu messen und dort die höchstmögliche Auflösung zu erlangen. Dies ist im Idealfall die Auflösung von atomaren Strukturen und Defekten auf Oberflächen. Da es mit Siliziumcantilevern schon 2005 gelungen ist, atomare Auflösung in Flüssigkeiten zu erhalten [1], werden im Folgenden diese Rauschwerte mit denen des qPlus Sensors verglichen.

Die Rauschkraftgradienten für einen Cantilever in Flüssigkeit [1] und für den qPlus Sensoren in Flüssigkeit und Luft (aus dem experimentellen Teil) sind in Tabelle 2.1 aufgelistet. Bei einer Bandbreite von 50 Hz haben die Cantilever von Fukuma *et al.* in Flüssigkeit einen minimal messbaren Kraftgradienten von 5,51 mN/m und für den qPlus Sensor ergibt sich $\delta\langle k_{ts} \rangle_{min} = 51,7$ mN/m. Verursacht durch sehr hohe Rastergeschwindigkeiten, liegt die tatsächliche Bandbreite

Parameter	Cantilever (Fl.)	qPlus (Fl.)	qPlus (Luft)	
f_0 [Hz]	136k	50k	50k	50k
k [N/m]	42	4300	4300	4300
A [nm]	0,3	0,3	0,3	0,3
Q	30	300	1000	1000
n_q [fm/ $\sqrt{\text{Hz}}$]	17	85	85	35
B [Hz]	50	50	50	50
$\delta k_{ts\ th}$ [mN/m]	5,46	28,8	15,8	15,8
$\delta k_{ts\ det}$ [mN/m]	0,0101	14,1	14,1	5,79
$\delta k_{ts\ osc}$ [mN/m]	0,793	40,6	12,2	5,02
$\delta \langle k_{ts} \rangle_{min}$ [mN/m]	5,51	51,7	24,4	17,5

Tabelle 2.1.: Die Werte für Cantilever in Flüssigkeit sind entnommen aus Fukuma *et al.*[1] (außer der Bandbreite B , die bei den atomar aufgelösten Daten von Fukuma *et al.* 1000 Hz beträgt und somit $\delta \langle k_{ts} \rangle_{min}$ einen Wert von 25 mN/m erreicht). Die Daten für den qPlus Sensor sind Mittelwerte aus dem experimentellen Teil dieser Arbeit. Die berechneten Kraftgradienten für das thermische ($\delta k_{ts\ th}$), Detektor- ($\delta k_{ts\ det}$) und Oszillatorrauschen ($\delta k_{ts\ osc}$) sind aufgeführt und der kleinste detektierbare mittlere Kraftgradient $\delta \langle k_{ts} \rangle_{min}$ kann somit für die verschiedenen Sensoren und Umgebungen verglichen werden. (Publiziert in [22].)

in den Experimenten von Fukuma *et al.* bei 1000 Hz, woraus ein minimal messbarer Kraftgradient von 25 mN/m resultiert. Die Bilder mit atomarer Auflösung in [1] wurden mit einem Cantilever ($k = 42$ N/m und $f_0 = 136$ kHz) bei Frequenzverschiebungen von 250 Hz bis 500 Hz (Abb. 4 in [1]) aufgenommen, woraus sich ein durchschnittlicher Spitze-Probe Kraftgradient zwischen 155 mN/m und 310 mN/m (aus Gleichung 2.2) ergibt. Daraus lässt sich für ein Signal zu Rausch-Verhältnis von 10, ein minimales Rauschen von etwa 30 mN/m berechnen, dass benötigt wird, um atomare Auflösung auf Glimmer zu erreichen. Aufgrund dessen erwarten wir, dass mit dem qPlus Sensor in Flüssigkeiten atomare Auflösung erzielt werden kann.

Die höhere Steifigkeit und die größere Auslenkungsrauschdichte des qPlus Sensors werden teilweise aufgehoben durch die höheren Gütewerte an Luft (Q zwischen 1000 und 2500) und in Flüssigkeit (≈ 300) verglichen mit den Siliziumcantilevern in Luft (≈ 400)[23] und in Flüssigkeit (~ 30). Momentan ist die Auslenkungsrauschdichte n_q für den Cantilever mit $17 \text{ fm}/\sqrt{\text{Hz}}$ noch geringer als für den qPlus Sensor ($85 \text{ fm}/\sqrt{\text{Hz}}$). Die Auslenkungsrauschdichte hängt von der Geometrie der Quarzstimmgabeln und den elektrischen Eigenschaften des Kraftsignalwandlers ab, weshalb weiterhin an einer Verbesserung von n_q gearbeitet wird. Eine erste Verbesserung konnte mit dem Wechsel des Kraftsignalwandlers erreicht werden (siehe Kapitel 3.3.3). Dadurch wurde die Auslenkungsrauschdichte n_q auf $35 \text{ fm}/\sqrt{\text{Hz}}$ gesenkt. Erste Messungen wurden damit an Luft gemacht und wie in Tabelle 2.1 gelistet ist, sinkt damit der minimal messbare Kraftgradient von $24,4 \text{ mN/m}$ auf $17,5 \text{ mN/m}$.

Der beherrschende Rauschterm bei Umgebungsbedingungen, insbesondere in Flüssigkeiten, ist das Oszillatorrauschen δk_{tsosc} (siehe Gleichung (2.10) und Tabelle 2.1), das proportional zum Faktor n_q/Q ist. Daraus folgt, dass der Nachteil einer höheren Auslenkungsrauschdichte für den qPlus Sensor durch höhere Gütewerte kompensiert werden kann. Da aber auch noch die anderen aufgelisteten Rauschterm existieren, müssen die experimentellen Daten zeigen, ob der kleinste detektierbare mittlere Kraftgradient gering genug ist, um mit kleinen Amplituden und den steifen qPlus Sensoren atomare Auflösung in Flüssigkeit und an Luft zu erhalten.

2.3. Kräfte zwischen Spitze und Probe

Bei der Rasterkraftmikroskopie werden die zwischen Spitze und Probe wirkenden Kräfte detektiert. Diese Kräfte sind von den Umgebungsbedingungen, wie UHV, Luft und Flüssigkeiten abhängig. Da die Messungen in dieser Arbeit an Luft und in Flüssigkeiten stattfinden, wird speziell auf die bei Umgebungsbedingungen wirkenden Kräfte eingegangen.

Wenn Oberflächen der Luft ausgesetzt sind, werden Sie von Wassermolekülen in der Form von Clustern oder Filmen bedeckt [24, 25, 26]. Somit sind Spitze und Probe mit einem Wasserfilm benetzt. Wenn die Spitze des Sensors nah genug an der Probe ist, formen die Wassermoleküle eine Brücke (Meniskus) von der Spitze zur Probe. Die durch die Kapillarität verursachte Laplacekraft F_L beträgt [27]

$$F_L = 2\pi R\gamma(\cos\theta_1 + \cos\theta_2), \quad (2.11)$$

wobei R der Radius einer kugelförmigen Spitze, γ die Oberflächenspannung der Flüssigkeit (gegenüber Luft), θ_1 und θ_2 die Kontaktwinkel zwischen Flüssigkeit/Oberfläche und Flüssigkeit/Spitze sind. Da diese Meniskuskraft direkt proportional zur Oberflächenspannung der Flüssigkeit ist, kann diese Kraft durch die Wahl der Flüssigkeit minimiert werden.

3. Versuchsaufbau

Die Messapparatur besteht aus elektronischen und mechanischen Bauteilen, die nun im Einzelnen aufgeführt und erklärt werden.

3.1. Steuer- und Regelektronik

Als Messelektronik wird eine Park Elektronik: Autoprobe VP2 verwendet ¹. Diese Steuer- und Regelektronik ist dafür zuständig, die notwendigen Hochspannungen für den Röhrenpiezo zur Regelung des Abstandes zwischen Spitze und Probe sowie dem Rasterprozess zu generieren. Weiterhin werden mit der Steuer- und Regelektronik die Rastergeschwindigkeit, die Bildgröße, die Position innerhalb der maximalen Rasterfläche etc. geregelt. Hier findet auch die Aufzeichnung aller gesammelten Daten statt.

3.2. Verwendete Messköpfe

Die Steuer- und Regelektronik steuert einen Messkopf (auch: Mikroskopkopf) an. Als Messköpfe wurden ein vorhandenes Design von Park Scientific Instruments modifiziert und ein weiterer Messkopf für vertikale Messungen neu aufgebaut.

3.2.1. Park Scientific Instruments - Messkopf

Der Messkopf von Park Scientific Instruments wird im Normalfall für STM in UHV Messsysteme benutzt. Hier wurde ein Mikroskopkopf umgebaut, um ihn mit dem qPlus Sensor an Luft zu betreiben. Dieser Mikroskopkopf ist auf Bild

¹Park Scientific Instruments, 1171 Borregas Avenue, Sunnyvale CA 94089

3.1a) von oben und in b) von der Seite zu sehen. Es wurde ein Kraftsignalwandler (A) nahe der Rastereinheit mit Sensorhalter (B) platziert, so dass die geringen Ströme von der Stimmgabel einen möglichst kurzen Weg zurücklegen müssen, bevor sie verstärkt werden. Dadurch sind die parasitären Kapazitäten geringer und das Rauschen im Kraftsignal wird minimiert. Der Sensor ist im Sensorhalter eingebaut und kann durch einen Greifarm als komplettes System gewechselt werden.

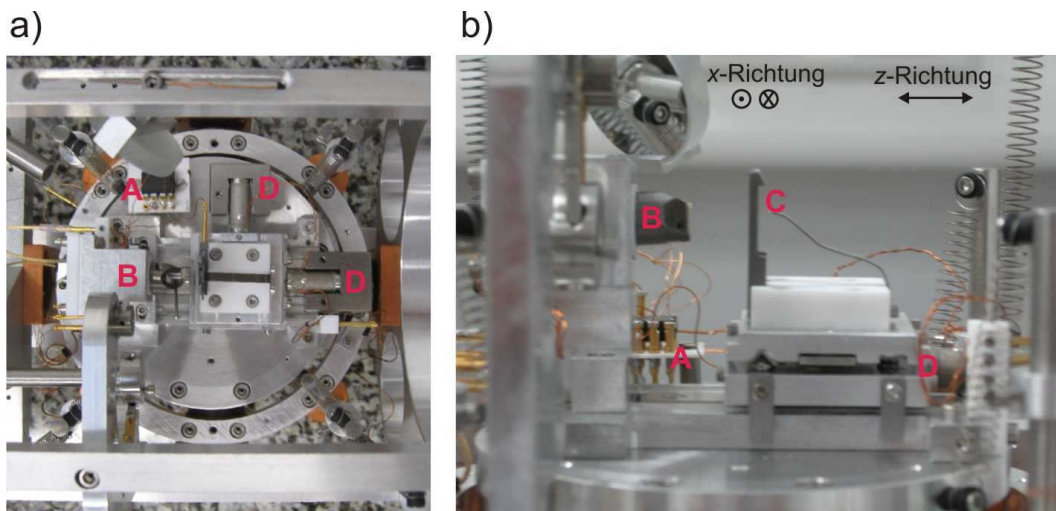


Abbildung 3.1.: Umgebauter Mikroskopkopf von Park Scientific Instruments. Der Messkopf ist in a) von oben und in b) von der Seite zu sehen. Auf einer über ein doppeltes Federsystem hängend gelagerten Platte befinden sich der Kraftsignalwandler (A) direkt neben der Rastereinheit mit Sensorhalter (B). Weiterhin ist der Probenhalter (C) sichtbar, der sich in x - und z -Richtung über Röhrenpiezos (D) verfahren lässt.

Die Probe wird in den Probenhalter (C) eingesetzt und kann dort in x - und z -Richtung mit Hilfe von Röhrenpiezos (Hammerantrieb) (D) verfahren werden. Zur Dämpfung ist die Platte, auf der sich (A),(B),(C) und (D) befinden, über ein doppeltes Federsystem aufgehängt. Zusätzlich sorgt eine Wirbelstromdämpfung für eine weitere Entkopplung von Umgebungsschwingungen [28, 29].

Dieser Mikroskopkopf wurde später noch zum simultanen Kraft- und Tunnelmikroskop umgebaut. Details zu den Umbauten und über weitere erfolgte Verbesserungsmaßnahmen sind in den Diplomarbeiten von Verena Hiermaier „Messung elektronischer und mechanischer Eigenschaften beim Übergang von Graphit

zu Graphen“ (Sept. 2009)[30] und von Tobias Maurer „Rasterkraftmikroskopie mit kleinen Amplituden auf Graphenproben bei Umgebungsbedingungen“ (Jan. 2011)[31] nachschlagbar.

3.2.2. Selbstaufgebauter Messkopf für vertikale Messungen

Um besser in Flüssigkeiten messen zu können, wurde ein weiterer Mikroskopkopf aufgebaut. Mit ihm ist es möglich, die Spitze vertikal zur Probe auszurichten, so dass in Flüssigkeit gemessen werden kann, ohne dass die Flüssigkeit von der Probe herabläuft. Die erste Version des vertikalen Mikroskops ist in Abb. 3.2 zu sehen.

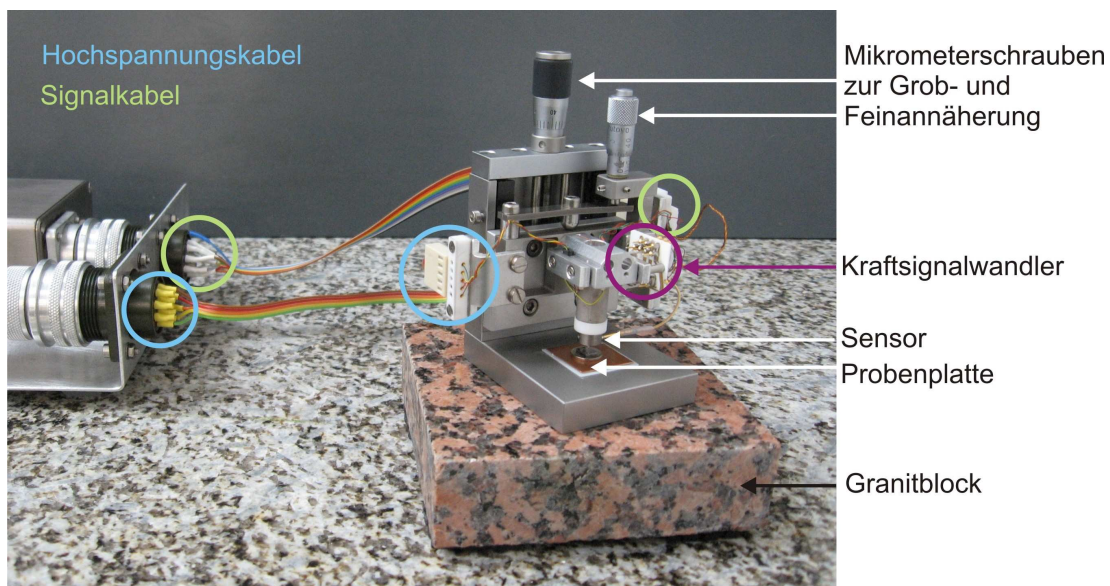


Abbildung 3.2.: Der vertikale Aufbau des Rasterkraftmikroskopes. Die Hochspannungskabel (blau eingekreist) werden über die linke Seite zugeführt, die restlichen Signalkabel (grün eingekreist) über die rechte Seite des Mikroskops.

Das Mikroskop selbst steht auf einem kleinen Granitblock, der wiederum auf einer Steinplatte steht. Zur Zugentlastung aller zum Mikroskop führenden Kabel wurden die 10-Pin Stecker (Amphenol) auf kleinere Stecker überführt (zu sehen an der linken Seite des Bildes 3.2).

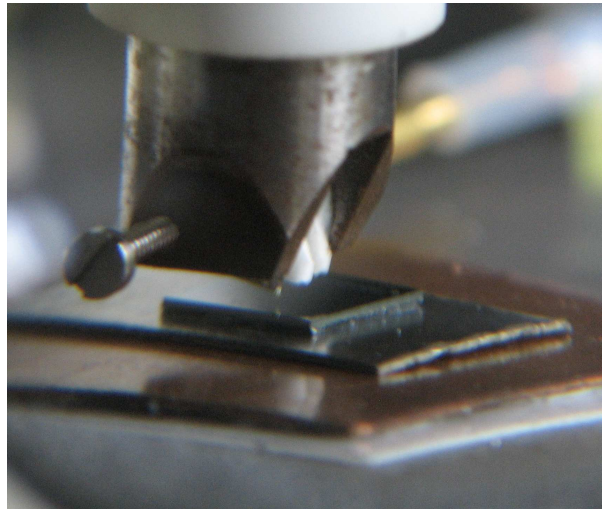


Abbildung 3.3.: Hier sieht man die Spiegelung der Spitze in der Probe. Wenn dieser Abstand erreicht ist, wird der Grobannäherungsprozess gestoppt.

Die Annäherung des Sensors an die Probe wird über Mikrometerschrauben realisiert. Die Mikrometerschraube für die Grobannäherung verschiebt die Feinannäherung (siehe Abb. 3.4), den Röhrenpiezo, den AFM Vorverstärker und den Sensor. Mit Hilfe einer Lupe wird der Abstand zwischen Spitze und Probe justiert, so dass eine Spiegelung der Spitze in der Probe sichtbar ist. Dieser Prozess ist in Abb. 3.3 zu sehen. Die Spiegelung der Diamantspitze in der Siliziumprobe ist deutlich sichtbar.

Wenn die Spitze sich als Spiegelung in der Probe zeigt, wird die Grobannäherung gestoppt und die momentane Position durch zwei Schrauben auf der Rückseite des Mikroskops fixiert. Die weitere Annäherung erfolgt nun über die Feinannäherung. Deren Funktionsprinzip wird schematisch in Bild 3.4 gezeigt. Über die Mikrometerschraube wird ein Druck auf den Federbalken aus Federstahl mit 1 mm Dicke ausgeübt, der wiederum über einen Punktkontakt in der Mitte der Feder eine Kraft auf den mittleren Teil der Halterung überträgt und ihn dadurch absenkt. Die Rastereinheit wird über die beiden kleinen Schraublöcher an diesem Mittelteil befestigt. Der maximale Verschiebungsweg der Rastereinheit, verursacht durch die Feinannäherung, beträgt $200\text{ }\mu\text{m}$. Die wirkenden Kräfte sind durch rote Pfeile in Abb. 3.4 angedeutet. Während des manuellen Annäherungsprozesses mit der Feinannäherung, wird der Röhrenpiezo in z -Richtung voll ausgefahren.

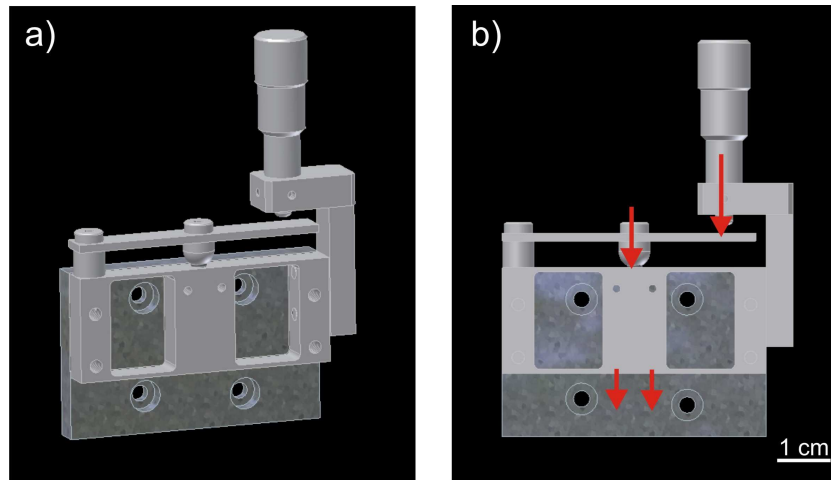


Abbildung 3.4.: Der Feinannäherung des vertikalen AFMs. a) Seitliche Ansicht, b) Ansicht von vorne mit den wirkenden Kräften, die als rote Pfeile dargestellt sind. Das Drehen der Mikrometerschraube bewirkt eine Kraft auf den 1 mm dicken Federbalken aus Federstahl. Über den in der Mitte des Federbalkens angebrachten Punktkontakt wird die Kraft auf den mittleren Teil der Halterung übertragen. Da dieser Teil nur über dünne Stege gehalten wird und die Fixierung dieses Bauteils über die linke und rechte Seite erfolgt, lässt sich der Mittelteil bis zu $200\,\mu\text{m}$ absenken. Auf dem Mittelteil ist die Rastereinheit befestigt.

Sobald die Spitze eine Frequenzverschiebung erfährt, zieht sich der Piezo zurück und der manuelle Annäherungsprozess wird gestoppt. Der z -Piezo befindet sich dann idealerweise in einer zur Hälfte ausgefahrenen Position, so dass der volle Regelspielraum während des Messens ausgenutzt werden kann.

In Abbildung 3.5 ist eine verbesserte Version des Mikroskops zu sehen. In Bild 3.5 a) ist sichtbar, dass zur besseren Stabilisierung eine 1 cm dicke Schaumstoffumrandung auf den kleinen Granitblock geklebt wurde. Die seitliche „L-Form“ des Mikroskops wurde durch Stützstreben stabilisiert und die Mikrometerschraube zur Grobannäherung wurde ausgetauscht, um einen größeren Verstellweg zu haben. Abb. 3.5 b) zeigt eine Vergrößerung des Röhrenpiezos, auf den der Sensorhalter aufgeklebt wurde. Dazwischen wurde ein Piezoplättchen (PIC151 von PI Ceramics²) geklebt, das zur Schwingungsanregung des Sensors dient. Dieses

²PI Ceramic GmbH, Lindenstraße, D-07589 Lederhose

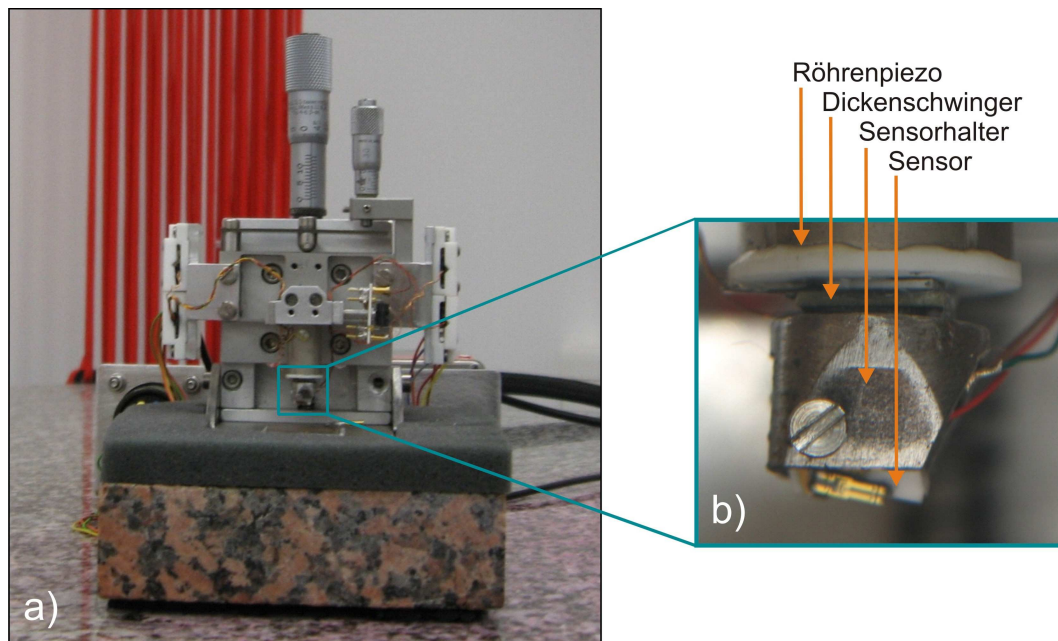


Abbildung 3.5.: Bild a) zeigt die Vorderansicht des verbesserten vertikalen Mikroskops. In b) sieht man eine Vergrößerung des Röhrenpiezos auf den erst als Dickenoscillator der Piezo PIC151 und dann der Sensorhalter aufgebracht wurde. Der Sensor selbst wird mit Hilfe der Schraube auf der Vorderseite in den Sensorhalter eingeschraubt.

Piezoplättchen wird im Folgenden auch als Schüttelpiezo bezeichnet. Durch das Ankleben des Sensorhalters wurde die mechanische Ankopplung des Sensors verbessert, was aber auch zur Folge hat, dass hier im Gegensatz zum Park Scientific Mikroskopkopf nicht der Sensorhalter gewechselt werden kann, sondern nur der Sensor selbst. Er wird über die Schlitzschraube in Abb. 3.5 b) gewechselt und fixiert.

Zusätzlich wurde das Mikroskop zur Schwingungsdämpfung auf eine weitere Steinplatte gestellt. Diese Platte hat ein Gewicht von etwa 400 kg und ist mit 88 Gummiseilen von je 240 cm Länge an der Decke befestigt. Die Resonanzfrequenz der hängenden Platte liegt bei 0,6 Hz.

Beim Messen wurde ein Nebeneffekt der guten mechanischen Kopplung festgestellt. Durch das Ausfahren des Röhrenpiezos in z -Richtung verschiebt sich bei manchen Sensoren die Resonanzfrequenz bis zu 100 Hz. Als Ursache für diesen

Effekt wurde eine kapazitive Kopplung zwischen der Phasenlage des Anregungssignals des Sensors und dem Röhrenpiezo vermutet. Dieses Phänomen ist frequenzabhängig und daher variiert der Effekt stark bei den unterschiedlichen Resonanzfrequenzen der Sensoren.

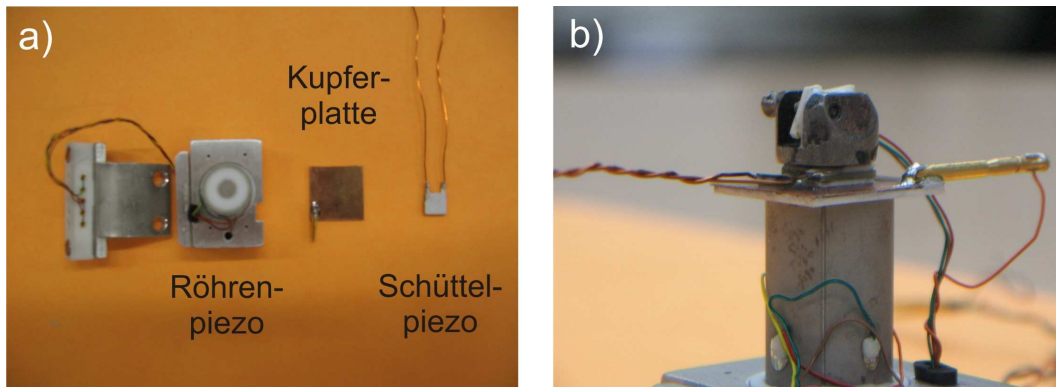


Abbildung 3.6.: a) Die Einzelteile der neuen Rastereinheit. Von links nach rechts sieht man die Kabelzuleitung für die fünf Hochspannungskabel des Röhrenpiezos, dann den Röhrenpiezo selbst (mit Zuleitungskabeln und in eine Halterung eingeklebt), die Kupferplatte mit Anschlussstecker und den Schüttelpiezo mit Ansteuerungskabeln. Die beiden Piezos sind jeweils mit Aluminiumoxidplatten zur elektrischen Isolierung umklebt. In b) ist die fertig geklebte Rastereinheit zu sehen. Auf dem Röhrenpiezo befindet sich die Kupferplatte, dann der Schüttelpiezo und obenauf der Sensorhalter.

Ein Lösungsversuch war, zwischen dem Röhrenpiezo und dem Dickenschwinger eine Kupferplatte einzubauen, die als Abschirmung dient. In Abb. 3.6 a) sind die Einzelteile des Neuaufbaus zu sehen und in 3.6 b) die fertige Rastereinheit. Die Kupferplatte kann über eine Zuleitung (der Goldpin in Abb. 3.6 b)) auf ein beliebiges Potential gelegt werden. Dadurch ergaben sich aber keine Änderungen im Verhalten. Dies ist darauf zurückführbar, dass sich der Haupteffekt in der Frequenzverschiebung dadurch ergibt, dass sich die Steifigkeit des Röhrenpiezos durch die Ausdehnung ändert, was die Steifigkeit des gesamten Systems (Röhrenpiezo - Schüttelpiezo - Sensorhalter) beeinflusst. Dadurch ändert sich die Resonanzfrequenz des gesamten Systems. Abhängig von der Resonanzfrequenz der Sensoren ergibt sich deshalb eine mehr oder weniger starke Frequenzverschiebung.

Da sich dieser Effekt aber nur bei wenigen Kraftsensoren stark auswirkt, wurden die Sensoren selektiert, so dass es keine Beeinträchtigungen beim Messbetrieb des Mikroskops gibt.

3.3. Sensoren und Signaldetektion

Um die wirkenden Kräfte zwischen einer Messspitze und der Probe messen zu können, wird ein Kraftsensor benötigt. In dieser Arbeit wird der von Prof. Giesibl patentierte qPlus Sensor [32] als Kraftsensor verwendet, der im Folgenden vorgestellt wird.

3.3.1. qPlus Sensor

Das Herzstück des qPlus Sensors ist eine Quarzstimmgabel, wie der Typ E158 von Microcrystal³ mit einer Resonanzfrequenz von 32 768 Hz. Die Abmaße dieser Stimmgabel sind eine Länge L von 2,4 mm, eine Balkenbreite $t = 214 \mu\text{m}$ und eine Dicke w von $130 \mu\text{m}$.

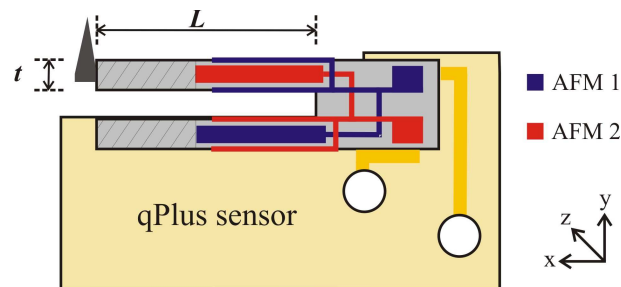


Abbildung 3.7.: Der qPlus Sensor besteht aus einer Quarzstimmgabel, die auf einem Untergrundsubstrat aufgeklebt ist. Die Länge $L = 2,4 \text{ mm}$ und die Breite $t = 214 \mu\text{m}$ des freischwingenden Quarzbalkens sind eingezeichnet. Die Dicke $w = 130 \mu\text{m}$ ist die Ausdehnung in z -Richtung. Über zwei Goldkontakte auf dem Untergrundsubstrat können die beiden AFM Signale (AFM 1 und 2) abgegriffen werden.

Um die Stimmgabel auch als Kraftsensor nutzen zu können, wird sie auf ein Aluminiumoxidsubstrat aufgeklebt, wie in Abb. 3.7 gezeigt ist. Weil nur eine Zin-

³Micro Crystal AG, Mühlestrasse 14, 2540 Grenchen, Switzerland

ke auf dem Untergrundssubstrat fixiert ist, kann die Stimmgabel rechnerisch als einseitig eingespannter Balken betrachtet werden. Aufgrund der gegebenen Dimensionen lässt sich somit die Steifigkeit der aufgeklebten Stimmgabel berechnen [29]:

$$k = \frac{3EI}{L^3} = \frac{Ewt^3}{4L^3}. \quad (3.1)$$

Hier ist $E = 7,87 \cdot 10^{10} \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$ das Elastizitätsmodul von Quarz und I das Trägheitsmoment eines an einer Seite eingespannten Balkens mit $I = \frac{1}{12}wt^3$. Somit ergibt sich rechnerisch eine Federhärte von etwa 1800 N/m.

Bei der Signalgebung wird der piezoelektrische Effekt genutzt. Eine mechanische Verbiegung der freien Zinke erzeugt Oberflächenladungen, die über eine Goldschicht auf der Stimmgabel abgegriffen werden können. Dazu müssen die beiden Goldkontakte (Abb. 3.7: AFM 1 und AFM 2) leitend mit den Goldkontakten des Untergrundssubstrates verbunden werden. Von dort aus führen Signalkabel zum Kraftsignalwandler. Bei einer Schwingung der Stimmgabel in y -Richtung wird der Quarz zuerst in y -Richtung gestreckt und gleichzeitig in z -Richtung komprimiert und umgekehrt. Da das Signal AFM 1 an Flächen in der x - z -Ebene abgegriffen wird, Signal AFM 2 in der x - y -Ebene, sind die beiden Signal zueinander um 180° phasenverschoben.

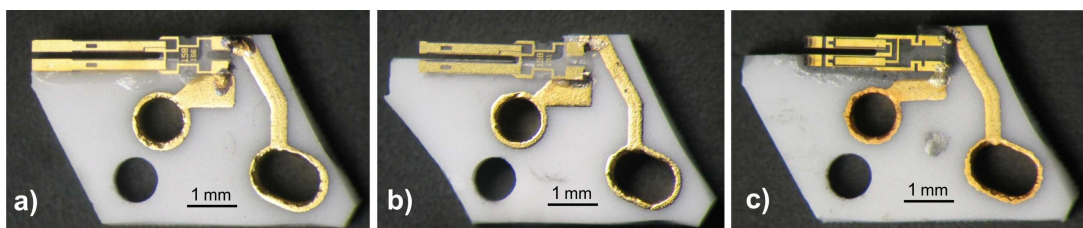


Abbildung 3.8.: qPlus Sensoren mit verschiedenen Quarzstimmgabeln: a) normale Stimmgabel E 158, b) gekürzte Stimmgabel, c) 100 kHz Stimmgabel von Statek.

Weil der qPlus Sensor bei Umgebungsbedingungen, also an Luft oder in Flüssigkeit betrieben werden soll, ist eine Federhärte von 1800 N/m nicht ausreichend. Die auftretende Dämpfung durch die Umgebungsbedingungen ist zu gross um stabile Schwingungen aufrecht erhalten zu können. Durch eine höhere Federhärte

der Sensoren wird mehr Energie gespeichert und somit kann die Stimmgabel trotz der höheren Dämpfung noch stabil schwingen. Deshalb wird die Stimmgabel E158 um $600\text{ }\mu\text{m}$ gekürzt, so dass sich eine neue Länge L' von 1,8 mm ergibt. Die Steifigkeit k ist durch das Kürzen auf 4300 N/m gestiegen, ebenso wie die Resonanzfrequenz, die nun im Bereich von 60 kHz liegt [33].

Es wurden auch Sensoren mit Stimmgabeln höherer Steifigkeit aufgebaut. Dabei wurden Gabeln von Statek⁴ mit einer Resonanzfrequenz von 100 kHz und einer Steifigkeit von etwa 11 kN/m verwendet.

Um einen direkten Vergleich der verschiedenen Abmaße der Quarzstimmgabeln zu haben, ist in Abb. 3.8 a) ein normaler qPlus Sensor zu sehen, in b) ein Sensor mit gekürzter Stimmgabel und in c) ein Sensor mit 100 kHz Stimmgabel.

3.3.2. Spitzenmaterial

Als Ausgangsmaterial für die Spitzen wurde synthetischer Diamant (De Beers, Typ SDB1125) mit einem Durchmesser von 0,5 mm verwendet. Der Diamant wird mit einer Flachzange in Stücke gebrochen und die entstandenen Splitter unter dem Lichtmikroskop selektiert, bevor Sie auf die Stirnseite der freien Stimmgabelzinke mit einem Epoxitharzkleber (Torr Seal⁵ oder Loctite Hysol 1C⁶) geklebt werden. Ein fertiger qPlus Sensor mit aufgeklebter Diamantspitze ist in Abb. 3.9 a) zu sehen. Eine Vergrößerung der Spitze ist in Abb. 3.9 b) abgebildet und c) zeigt eine Draufsicht auf die scharf zulaufende Spitze.

Der Vorteil von Diamant als Spitzenmaterial ist, dass sich beim Messen keine Abnutzung der Spitze zeigt, im Gegensatz zu Metallspitzen aus Wolfram oder Pt/Ir. Außerdem ist Diamant stark hydrophob, was die auf die Spitze wirkenden Kapillarkräfte bei Umgebungsbedingungen reduziert [34].

Schon die ersten AFM Spitzen wurden aus gebrochenem Diamant gefertigt [35]. Da aber bei diesen Spitzen die genaue Geometrie und die Oberflächenchemie

⁴Statek Corporation, 512 North Main Street Orange, CA 92868

⁵Agilent Technologies Deutschland GmbH, Herrenberger Str. 130, 71034 Böblingen

⁶Henkel AG & Co. KGaA, Gutenbergstr. 3, 85748 Garching

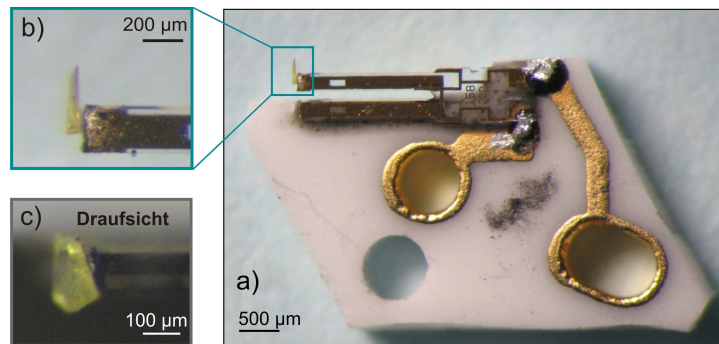


Abbildung 3.9.: a) zeigt einen qPlus Sensor mit einer Diamantspitze, welche an die Frontfläche der freien Stimmgabel geklebt wurde. Bild b) stellt eine Vergrößerung der Spitze dar und c) die Ansicht von oben auf die spitz zulaufende Diamantsplitterspitze. (Publiziert in [22].)

der Diamantsplitter nicht eindeutig sind [36] wurde auf die chemische Gasphasenabscheidung (engl: chemical vapor deposition: CVD) zur Spitzenpräparation zurückgegriffen. Mit deren Hilfe ist es möglich, wohldefinierte Diamantspitzen auf z. B. einer Wolframspitze [36] abzuscheiden oder die Formung einer Diamantspitze direkt auf dem Silizium Cantilever selbst [37]. Diese CVD gefertigten Spitzen sind nur etwa $15\text{ }\mu\text{m}$ hoch [34] und somit zu kurz, um mit ihnen in Flüssigkeiten zu messen. Deshalb werden in dieser Arbeit Diamantsplitterspitzen verwendet, die bis zu $500\text{ }\mu\text{m}$ lang sind.

3.3.3. Kraftsignalwandler

Durch die mechanische Verbiegung der Stimmgabel entstehen auf der Oberfläche freie Ladungen. Diese können über einen Kraftsignalwandler abgeführt und in eine Spannung transformiert werden. Dafür werden Operationsverstärker benutzt, die als Strom-Spannungs-Wandler beschalten sind.

Es werden immer beide Signale der Stimmgabel (AFM 1 und AFM 2) genutzt, da sich durch die Subtraktion beider Signale das resultierende Kraftsignal verdoppelt, aber das Rauschen nur um den Faktor $\sqrt{2}$ ansteigt [38]. Dadurch verbessert sich das Verhältnis vom Signal zum Rauschen um $\sqrt{2}$.

AD823

Als AFM Vorverstärker wurde zuerst der Baustein AD823 von Analog Devices⁷ benutzt. Beschaltet mit einem Rückkoppelwiderstand von $12\text{ M}\Omega$ werden jeweils die einzelnen Kraftsignale verstärkt. Anschließend erfolgt die Subtraktion der um 180° phasenverschobenen Signale, um das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbessern. Diese Subtraktion geschieht mit dem Operationsverstärker AD524, der gleichzeitig noch das Ausgangssignal auf das Zehnfache verstärkt. Eine schematische Darstellung des Signalweges wird in Abb. 3.10 gezeigt.

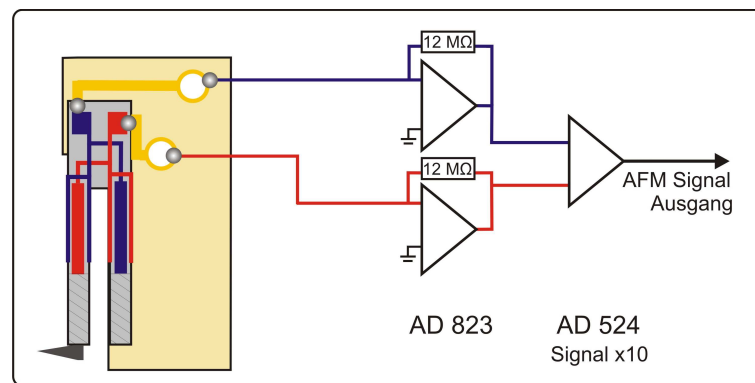


Abbildung 3.10.: Die entstehenden Ladungen vom qPlus Sensor werden mit dem dual genutzten Strom-Spannungs-Wandler AD823 und $12\text{ M}\Omega$ Widerständen in die AFM Ausgangsspannungen gewandelt. Die beiden resultierenden AFM Signal sind zueinander um 180° phasenverschoben und werden im Baustein AD524 subtrahiert und um den Faktor 10 verstärkt.

ADA4817

Durch kontinuierliche Verbesserungsprozesse bedingt, wurde ein Teil der hier gezeigten Daten mit einem anderen Operationsverstärker aufgenommen. Es handelt sich um den Baustein ADA4817 von Analog Devices, der als Differenzverstärker beschalten wird. Die Verstärkung erfolgt über $100\text{ M}\Omega$ Rückkoppelwiderstände, wie in Abb. 3.11 zu sehen ist. Das ausgegebene Signal wird an den Operationsverstärker AD524 weitergegeben, wo es zehnfach verstärkt wird, bevor es an den

⁷Analog Devices, 3 Technology Way, Norwood, MA 02062

Amplitudenregler weitergegeben wird.

Der Baustein ADA4817 weist eine stärkere Wärmeentwicklung auf als der AD823 [39]. Da er aber in diesem Fall an Luft betrieben wird, beeinflusst die Abwärme nicht die Messung, da sie über Konvektion an die Umgebung abgegeben werden kann.

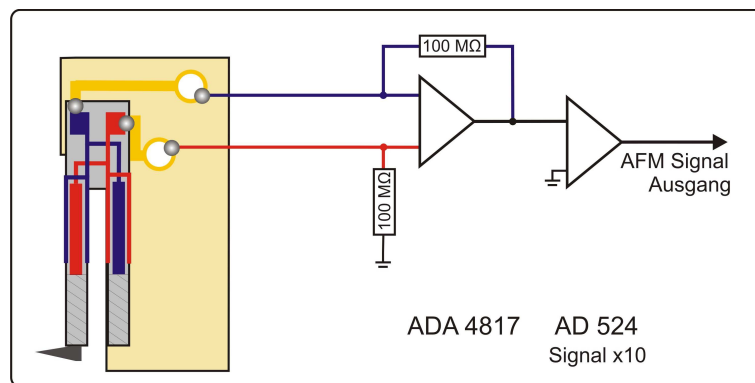


Abbildung 3.11.: Die Ladungen vom qPlus Sensor werden vom Differenzverstärker ADA4817 über 100 MΩ verstärkt. Das resultierende Signal wird danach vom Operationsverstärker AD524 noch zehnfach verstärkt und dann an den Amplitudenregler weitergegeben.

Um eine quantitative Aussage über die verschiedenen Kraftsignalwandler treffen zu können, muss die Auslenkungsrauschdichte n_q bestimmt werden.

3.3.4. Charakterisierung der Sensoren

Jeder Kraftsensor wird vor einem Messeinsatz anhand seines thermischen Spektrums charakterisiert. Wie im Anhang B beschrieben ist, wird mit Hilfe eines Matlab Programms aus dem thermisch angeregten Spektrum die Resonanzfrequenz f_0 , die Güte Q , die Auslenkungsrauschdichte n_q und die Sensitivität S bestimmt.

In Abb. 3.12 sind thermische Spektren des Sensors Nummer 84 zu sehen. Messung 3.12 a) wurde mit dem Kraftsignalwandler AD823 aufgenommen, b) mit ADA4817. Der direkte Vergleich der beiden Vorverstärker zeigt, dass sich durch

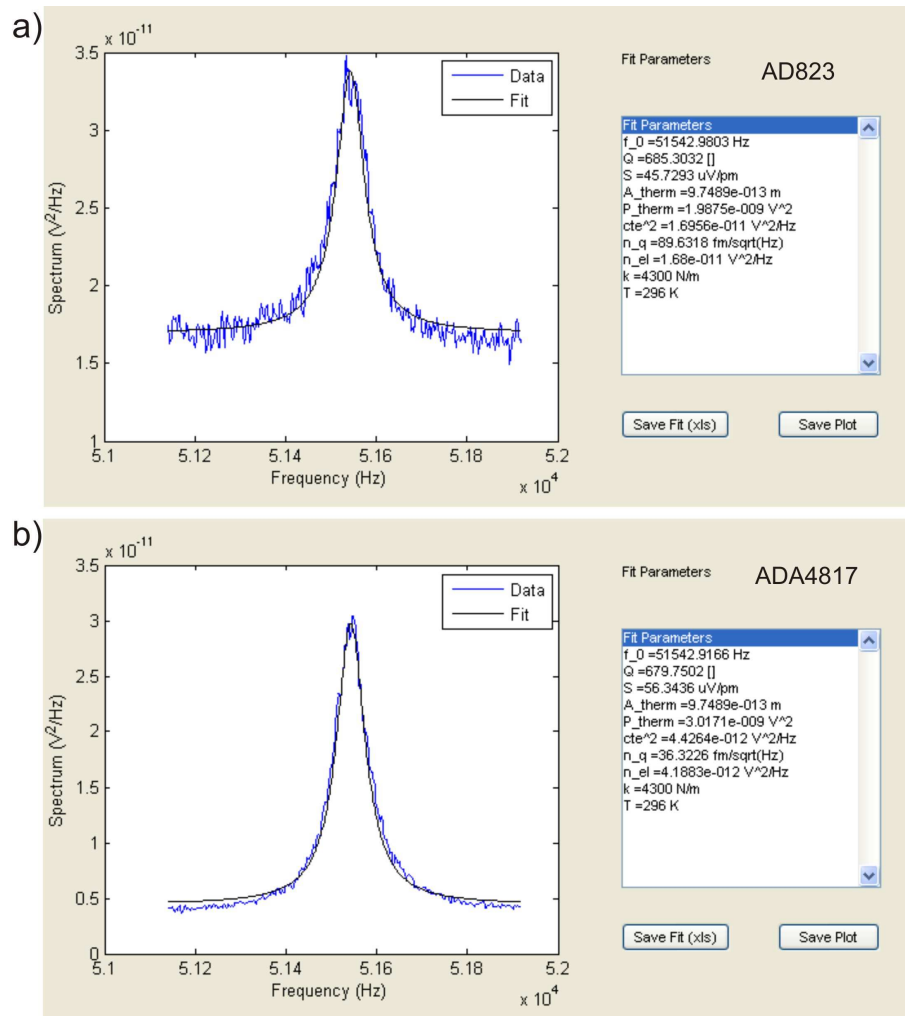


Abbildung 3.12.: Thermisch angeregte Spektren des Sensors Nummer 84, aufgenommen mit dem Spektrumanalysator SR760. a) Messung aufgenommen mit dem Vorverstärker AD823, b) mit ADA4817. Die Auslenkungsrauschdichte n_q konnte durch den neuen Kraftsignalwandler von $90 \text{ fm}/\sqrt{\text{Hz}}$ auf $36 \text{ fm}/\sqrt{\text{Hz}}$ gesenkt werden.

den Wechsel des Vorverstärkers das elektrische Rauschen abgesenkt hat, sowie die Sensitivität größer geworden ist. Wie in Kapitel 2.2.2 beschrieben, berechnet sich die Auslenkungsrauschdichte zu $n_q = \frac{n_{el}}{S}$. Somit zeigt sich, dass als Kraftsignalwandler der Operationsverstärker ADA4817 mit $36 \text{ fm}/\sqrt{\text{Hz}}$ wesentlich rauschärmer ist als der vorher verwendete AD823 mit $n_q = 90 \text{ fm}/\sqrt{\text{Hz}}$.

3.4. Amplitudenregler

Das Kraftsignal vom Sensor gelangt nach dem Kraftsignalwandler in den Amplitudenregler. Wie in Abb. 3.13 zu sehen ist, wird es erst verstärkt und danach teilt sich das Signal auf. Der erste Teil mit der Frequenz $f = f_0 + \Delta f$ wird an den PLL weitergereicht und dort wird die Verschiebung Δf zur Resonanzfrequenz ermittelt. Als PLL wird der Nanosurf easyPLL plus⁸ verwendet. Von dort wird das Frequenzverschiebungssignal Δf an die Messelektronik weitergeleitet, wo es zur Regelung dient.

Der zweite Teil des Signals wird normiert ($A / |A|$) und erfährt anschließend eine Phasenverschiebung $\Delta\varphi$. Die Phasenverschiebung wird vor Beginn der Messung so eingestellt, dass im Resonanzfall ($f = f_0$) die Phasenverschiebung zwischen dem Anregungssignal A_{drive} und dem Kraftsignal vom Sensor 90° entspricht. Dann ist die Anregungsamplitude A_{drive} minimal [40].

Der dritten Signalteil wird zuerst in ein Gleichstromsignal verwandelt (Effektivwertbildner). Danach wird der Amplitudensollwert eingestellt. Dies geschieht dadurch, dass das Gleichstromsignal von einem Sollwert A_{ref} subtrahiert wird und das daraus resultierende Amplitudenfehlersignal weitergeleitet wird. Anschließend können durch den Proportional- und Integralregler noch die Geschwindigkeit des Regelkreislaufes eingestellt werden. An dieser Stelle wird das sogenannte Dämpfungssignal an die Messelektronik ausgegeben. Das Dämpfungssignal entspricht der Anregungsamplitude, mit der anschließend der Piezo angeregt wird. Dieses Signal beschreibt den Energieverlust pro Oszillationszyklus und ist proportional zur Dämpfung durch die Wechselwirkung mit der Probe.

Durch die Multiplikation des zweiten und dritten Signalteils wird ein Anregungssignal A_{drive} für den Schüttelpiezo generiert, mit einer Schwingungsfrequenz $f = f_0 + \Delta f$, einer zusätzlichen Phasenverschiebung $\Delta\varphi$ und der Amplitude A_{drive} . Somit agiert der Amplitudenregler als selbstangeregtes System, dass bei der jeweiligen Schwingungsfrequenz des Sensors betrieben wird und instantan die

⁸Nanosurf AG, Grammetstrasse 14, 4410 Liestal, Switzerland

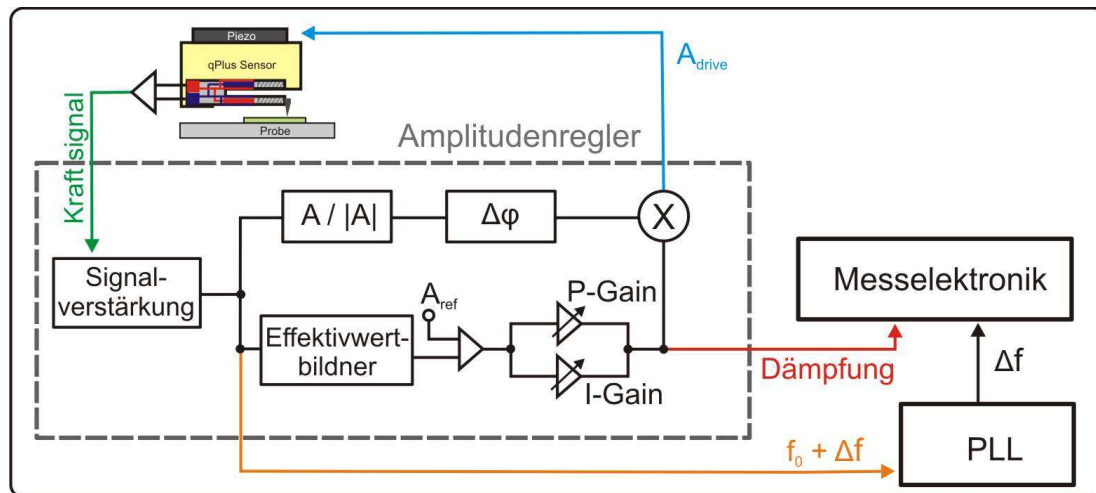


Abbildung 3.13.: Direkt vom Kraftsignalwandler aus gelangt das Kraftsignal (grün) in den Amplitudenregler. Dort erfährt es eine Verstärkung des Signals und ein Teil (orange) wird an den PLL weitergereicht, zur Ermittlung der Frequenzverschiebung Δf der momentanen Schwingungsfrequenz zur Resonanzfrequenz f_0 .

Im Amplitudenregler spaltet sich das verstärkte Kraftsignal in zwei Wege auf. Ein Signalteil wird normiert ($A / |A|$), erfährt eine Phasenverschiebung $\Delta\varphi$ und gelangt dann zum Multiplikator. Vom zweiten Teil des Kraftsignals wird in ein Gleichstromsignal konvertiert (Effektivwertbildner). Danach wird von diesem Signal der Sollwert der Amplitude (A_{ref}) subtrahiert und das so entstandene Amplitudenfehlersignal noch durch einem Proportional- und Integralregler verarbeitet. An dieser Stelle erfolgt einerseits die Ausgabe des Dämpfungssignals (rot) an die Messelektronik, dass der Anregungsamplitude ($|A|_{drive}$) des Schüttelpiezos entspricht, andererseits gelangt das Signal an den Multiplikator. Das so generierte Signal A_{drive} (blau) gelangt zum Schüttelpiezo und hält die Schwingungsamplitude des qPlus Sensors auf einem konstanten Sollwert.

Schwingungsamplitude des Sensors konstant auf dem Sollwert A_{ref} hält.

4. Probensysteme

Mit den beiden Mikroskopköpfen wurden unterschiedliche Proben analysiert, die im Folgenden vorgestellt werden.

4.1. Eichgitter

Um den neu aufgebauten Mikroskopkopf auf seine Funktionalität testen zu können, benötigt man zur Eichung eine definierte Probe. Das Eichgitter TGZ 1 von NT-MDT¹ besitzt eine periodische Streifenstruktur mit einer Stufenhöhe von $(21,5 \pm 1,0)$ nm und hat dabei eine Periodizität von $(3,00 \pm 0,05)$ μm . Das Gitter besteht aus Siliziumdioxid, weshalb es nicht in der Rastertunnelmikroskopie eingesetzt werden kann. Eine Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme dieses Gitters ist in Abb. 4.1 gezeigt, sowie eine schematische Skizze des Gitteraufbaus (Bilder entnommen aus [41]).

Dieses Gitter wurde primär zur Eichung in z -Richtung verwendet. Wenn der maximale Rasterbereich des Röhrenpiezos ausgenutzt wird ($4,6 \mu\text{m}$), kann das Gitter auch zur Eichung in x - und y -Richtung genutzt werden.

Beim Eichungsprozess werden die vom Hersteller angegebenen Daten des Gitters mit den experimentell erhaltenen Topographiedaten verglichen. Bei Abweichungen der beiden Datensätze wird der Kalibrierungsfaktor (in [m/V]) des Röhrenpiezos in der zu eichenden Raumrichtung angepasst.

¹NT-MDT Co., Building 100, Zelenograd, Moscow 124482, Russia

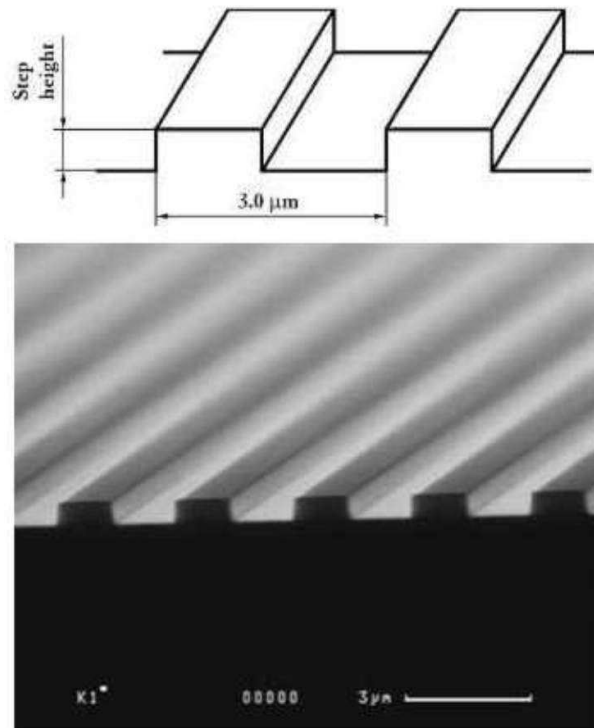


Abbildung 4.1.: Das Eichgitter TGZ 1 von NT-MDT. Oben: schematische Skizze der Gitterstruktur mit einer Periodizität von $(3,00 \pm 0,05) \mu\text{m}$ und einer Stufenhöhe von $(21,5 \pm 1,0) \text{ nm}$. Unten: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme des Gitters. (Entnommen aus [41].)

4.2. Silizium (111) - UHV präpariert

Als zweite Probe wurde Silizium (111) benutzt. Hiermit ist es möglich, in z -Richtung auch kleinere Höhenauflösungen zeigen zu können. Die Siliziumprobe wurde im UHV präpariert, so dass sich die Silizium (111)- 7×7 Rekonstruktion auf der Siliziumoberfläche ausbildet [42]. Hierbei wurde die Siliziumprobe auf 1250°C erhitzt und anschließend rasch auf etwa 900°C abgekühlt. Ein langsamerer Abkühlungsprozess unterhalb von 900°C begünstigt die Ausbildung der 7×7 Rekonstruktion.

Danach wurde die Probe an Luft untersucht, wobei sich sofort unter Einfluss von Sauerstoff auf der Oberfläche eine gleichmäßige Oxidschicht ausbildet. Dadurch ist es an Luft nur möglich, die atomaren Stufen von Silizium (111) mit $0,314 \text{ nm}$ Höhe abzubilden.

4.3. Graphit

Bei Umgebungsbedingungen wird Graphit in der Rastertunnelmikroskopie in Form von hochorientiertem pyrolytischen Graphit (engl.: Highly Oriented Pyrolytic Graphite: HOPG) als Testprobe benutzt, die atomare Auflösung garantiert. Weiterhin ist HOPG einfach zu präparieren: mit einem Klebestreifen können die obersten Schichten einfach abgezogen werden, und man hat eine saubere, ebene neue Oberfläche geschaffen. Wegen seiner einfachen Handhabung und seinem Potential, atomare Auflösung zu garantieren, wird es oft zum Testen und Kalibrieren von neu aufgebauten Mikroskopköpfen verwendet. Mit der STM sieht man hervorstehende Strukturen mit einer Gitterkonstante von 0,246 nm, die die Hälfte der sechs Atome eines hexagonalen Kohlenstoffgitters darstellen. Das Kohlenstoffgitter ist in Abb. 4.2 dargestellt.

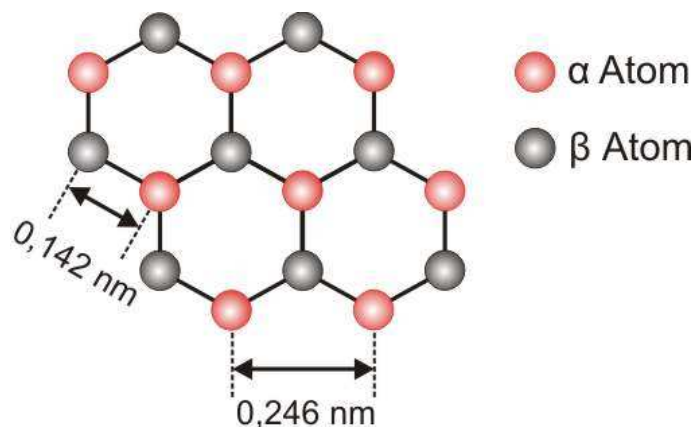
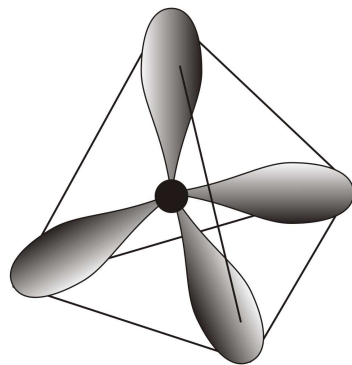


Abbildung 4.2.: Modell des hexagonalen Kohlenstoffgitters mit seinen α (rot) und β (grau) Atomen. Der Abstand zweier benachbarter Atome ist 0,142 nm und der Abstand zweier α oder β Atome ist 0,246 nm.

Die einzelnen Atome sind über sp^2 Bindungen in der Oberflächenebene gekoppelt und haben einen Abstand von 0,142 nm zum nächsten Nachbarn. Das Kohlenstoffhexagon besteht aus drei α und drei β Atomen, die sich in ihren elektronischen Eigenschaften unterscheiden. Die elektronische Struktur von atomarem Kohlenstoff ist $(1s^2 2s^2 2p^2)$, wohingegen im kristallinen Graphit eines der 2s Elektronen in einen 2p Zustand angehoben wird und das zweite 2s Elektron zusammen mit

den $2p_x$ und $2p_y$ Elektronen zu drei sp^2 Zustände hybridisieren, die in der $x-y$ -Ebene liegen (rote Keulen in Abb. 4.3 b)). Das letzte Valenzelektron befindet sich im $2p_z$ Zustand [43]. Zum Vergleich ist die tetraedische Struktur der sp^3 Hybridisierung in Abb. 4.3 a) gezeigt, sie tritt z. B. bei Diamant auf.

a) sp^3 Hybridisierung



b) sp^2 Hybridisierung

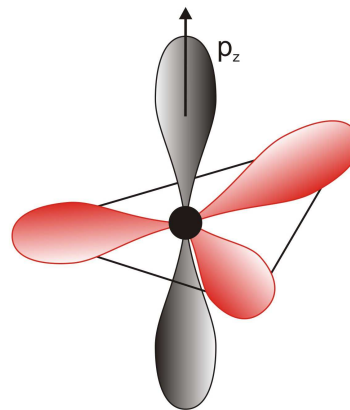


Abbildung 4.3.: a) Die tetraedische Struktur der sp^3 Hybridisierung. b) Die sp^2 Hybridisierung hat eine trigonal planare Struktur (rote Keulen). Zusätzlich befindet sich bei Graphit noch ein Elektron im $2p_z$ Zustand (schwarze Keulen).

Die Bindung zur unterliegenden Graphitschicht ist für die α und β Orte unterschiedlich. Unter den α Atomen befindet sich ein weiteres α Atom, aber unterhalb eines β Atoms befindet sich eine Leerstelle (engl.: hollow site) des Graphitgitters. Das verursacht, dass sich an den α Atomen die $2p_z$ Orbitale überlagern, was eine Verringerung der Bindungsenergie verursacht und dazu führt, dass bei den β Atomen der niedrigste unbesetzte bzw. der höchste besetzte Zustand räumlich lokalisiert werden kann [44].

Mit der STM wurden auf Graphit Korugationen bis zu 0,8 nm gemessen (engl.: giant corrugations), die einen Rückschluss auf sehr große Kräfte zulassen [45]. Deshalb wurde auch versucht, Graphit mit der Rasterkraftmikroskopie abzubilden. Graphit ist aber ein sehr weiches Material und der Energieverlust während des Abbildens mit einer oszillierenden Spitze ist sehr groß. Diese Faktoren führen dazu, dass der Sensor beim Abrastern entweder in eine andere Schwingungsmode

fällt, oder die Schwingung sogar komplett zusammenbricht. Mit steiferen Sensoren und kleinen Amplituden haben es Hembacher *et al.* geschafft, alle Atome mit AFM im UHV bei tiefen Temperaturen abzubilden [44]. Alle sechs Atome sollten auch bei Graphen, einer einzelnen Lage Graphit, abbildbar sein, da dann die $2p_z$ Zustände der α und β Atome dieselbe Energie haben.

4.4. Epitaktisches Graphen

Es gibt verschiedenen Methoden Graphenproben herzustellen. Eine Methode ist, mithilfe eines Klebefilms von HOPG Proben Graphitflocken abzuziehen, dann weiter auszudünnen und auf ein Untergrundsubstrat, z.B. SiO_2 , aufzubringen (engl.: scotch tape method, exfoliation) [46]. Die dadurch gewonnene Lagenanzahl des Graphens kann schon mit Hilfe eines Lichtmikroskopes bestimmt werden, aber die Probengröße ist auf einige Mikrometer Seitenlänge begrenzt.

Eine Möglichkeit, sehr großflächige Graphenproben zu erhalten, ist die Graphitisierung von SiC Oberflächen [47, 48, 49, 50, 51], die beim Erwärmen einer SiC Probe bei einer Temperatur von über 1150°C passiert. Durch das Verdampfen der Siliziumatome bildet sich aus drei SiC-Schichten eine Graphenlage.

Auf der siliziumreichen Seite des SiC Festkörpers, der (0001)-Ebene, bildet sich zwischen den Graphenschichten und dem SiC Kristall eine kohlenstoffreiche Zwischenschicht (engl.: interface layer). Diese Graphenschicht ist noch kovalent mit der unterliegenden SiC Schicht gebunden. Durch eine Rotation von 30° zwischen der SiC Einheitszelle und der darüberliegenden Graphenschicht entsteht eine $(6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3})\text{R}30$ Überstruktur. Weiterhin bilden sich noch Punkte mit hoher Symmetrie aus, diese formen eine $(6\times 6)\text{R}30$ Quasizelle, die innerhalb der Überstruktur liegt [52, 53]. Die Graphenschichten, die sich über der Zwischenschicht befinden, sind nicht mehr in z -Richtung gebunden und weisen echte Grapheneigenschaften auf. Sowohl die Überstruktur als auch die Quasizelle sind trotz einer darüberliegenden Graphenlage mit dem STM abbildbar.

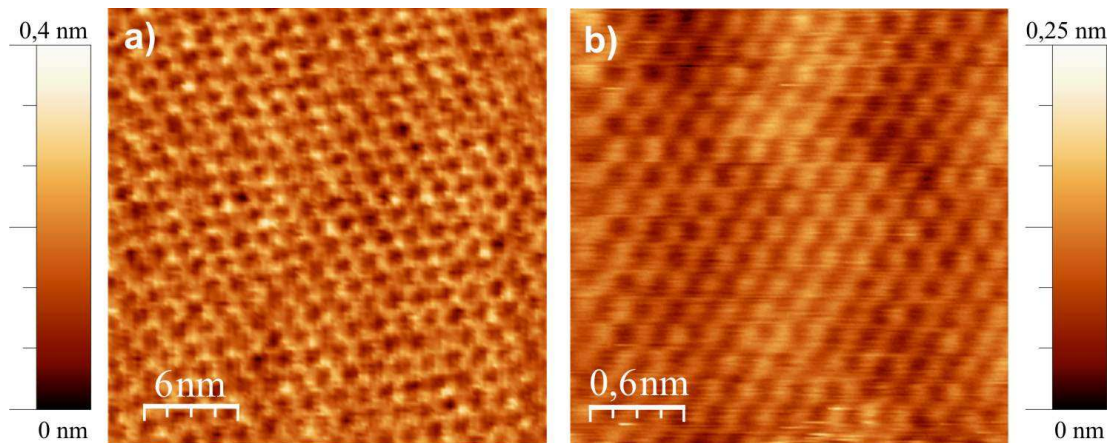


Abbildung 4.4.: STM Topographiebilder von epitaktischem Graphen. Bild a) zeigt die Überstruktur durch die $(6\times 6)R30$ Quasizelle mit einer Gitterkonstante von 1,85 nm und b) atomare Auflösung von Graphen. Abbildungsparameter waren eine Tunnelspannung von $V_b = 0,1$ V und ein Tunnelstrom von 1 nA. (Publiziert in [54].)

Im Rahmen der Diplomarbeit von Tobias Maurer [31] wurde mit dem STM auf epitaktischem Graphen die Quasizelle, also die $(6\times 6)R30$ Struktur mit einer Gitterkonstante von 1,85 nm abgebildet. Diese Überstruktur ist in Abb. 4.4 a) zu sehen. Ebenso konnte mit der STM atomare Auflösung erzielt werden, wie in Abb. 4.4 b) gezeigt ist.

Die hier verwendeten Graphenproben sind epitaktisch auf SiC (0001) gewachsen [55]. Auf diesen Proben haben Filleter *et al.* atomare Auflösung mit FM-AFM im UHV erreicht, Einfach- und Doppellagen konnten mit Kelvin Probe Force Microscopy unterschieden werden und die Reibung und Dissipation konnte gemessen werden [56, 57].

Die Graphenbedeckung der Proben wurde mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) bestimmt und beträgt etwa eine Monolage².

²Mitteilung: Dipl. Phys. Florian Speck, Universität Erlangen-Nürnberg

4.5. Calcit

Auf Calcit ($10\bar{1}4$) wurde schon 1993 von Ohnesorge und Binnig atomare Auflösung in Flüssigkeiten mit quasistatischer AFM demonstriert [58]. Diese Ergebnisse konnten 2009 von Rode *et al.* mit auf weichen Cantilevern basierender FM-AFM reproduziert werden [21].

Ansonsten werden auf Calcit Wachstums- und Ablösungsprozesse in Flüssigkeiten untersucht [59, 60, 61]. Hier zeigt De Yoreo *et al.*, dass verschiedene Wachstumsformen möglich sind, abhängig von den zugesetzten Stoffen in der Wachstumslösung, wie z.B. Magnesiumionen oder saure Aminosäuren [62, 63].

Für unsere Experimente in Flüssigkeiten wird natürliches Calcit (siehe Abb. 4.5) als Probensystem verwendet. Die Vorzugsspaltebene ist die ($10\bar{1}4$) Ebene. Die Proben wurden mit einer Rasierklinge gespalten und die richtige Spaltebene mit Röntgendiffraktometrie bestätigt.



Abbildung 4.5.: Natürliches Calcit, gespalten entlang der ($10\bar{1}4$) Ebene.

In Abb. 4.6 ist die Einheitszelle von Calcit mit der eingezeichneten ($10\bar{1}4$) Ebene zu sehen. An ein Kohlenstoffatom (schwarze Punkte) sind drei Sauerstoffatome (rote Punkte) gebunden, von denen ein Atom unterhalb der ($10\bar{1}4$) Ebene liegt, eines in der Ebene und das dritte oberhalb der Ebene (hervorstehendes Atom). Atomare Stufen haben eine Höhe von 0,316 nm und die Atomabstände innerhalb einer Einheitszelle sind $|\mathbf{a}| = 0,81$ nm und $|\mathbf{b}| = 0,50$ nm für die hervorstehenden Sauerstoffatome [58].

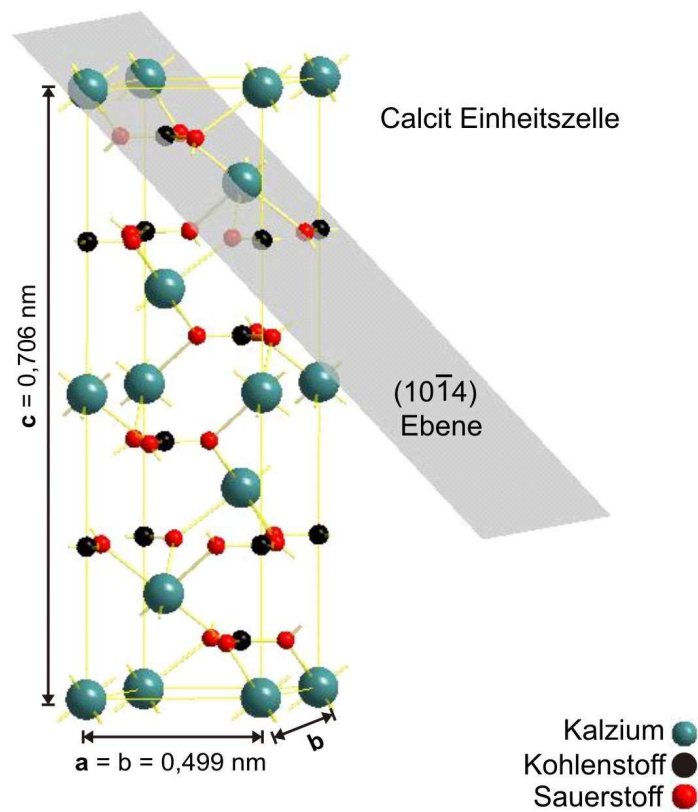


Abbildung 4.6.: Calcit (CaCO_3) Einheitszelle mit eingezeichneter $(10\bar{1}4)$ Ebene. Die an ein Kohlenstoffatom gebundenen drei Sauerstoffatome (rote Punkte) liegen oberhalb, in und unterhalb der $(10\bar{1}4)$ Ebene.

5. Messungen an Luft

Seit der Erfindung des Rasterkraftmikroskops 1986 wurde es nicht nur im UHV, sondern auch an Luft eingesetzt. Im Kontaktmodus konnten schon 1994 atomare Stufen und Punktdefekte auf Alkalihalogenidkristallen aufgelöst werden [64], andere Probensysteme zeigten an Luft ebenfalls atomare Auflösung [65, 66].

Mit der AM-AFM konnte an Luft bislang nur molekulare Auflösung erzielt werden [67, 68], ebenso wie mit der FM-AFM [23].

Die in diesem und nächsten Kapitel 6 gezeigten Bilder wurden um die Probenverkipfung korrigiert. Die Bildbearbeitung wurde entweder mit dem zur Messsoftware gehörenden Programm von Park Scientific Instruments vorgenommen oder mit dem Bildbearbeitungsprogramm WSxM [69].

5.1. Eichgitter

Nach dem Neuaufbau oder Wechsel des Röhrenpiezos wurde der Mikroskopkopf jeweils neu kalibriert. Dies geschieht mit dem Eichgitter TGZ1. Exemplarisch für diesen Vorgang sind zwei Topographiebilder in Abb. 5.1 gezeigt, die jeweils mit unterschiedlichen qPlus Sensoren mit gekürzten Stimmgabeln ($f_0 \approx 50$ kHz) und Diamantspitzen aufgenommen wurden.

Die Abbildungen 5.1 a) und b) zeigen jeweils das Eichgitter. In b) ist das Gitter um etwa 90° gedreht. Man erkennt, dass in Bild b) die Spitze schärfer war, da der Kontrast besser ausgeprägt ist und selbst kleine Verunreinigungen in den Tälern sichtbar sind.

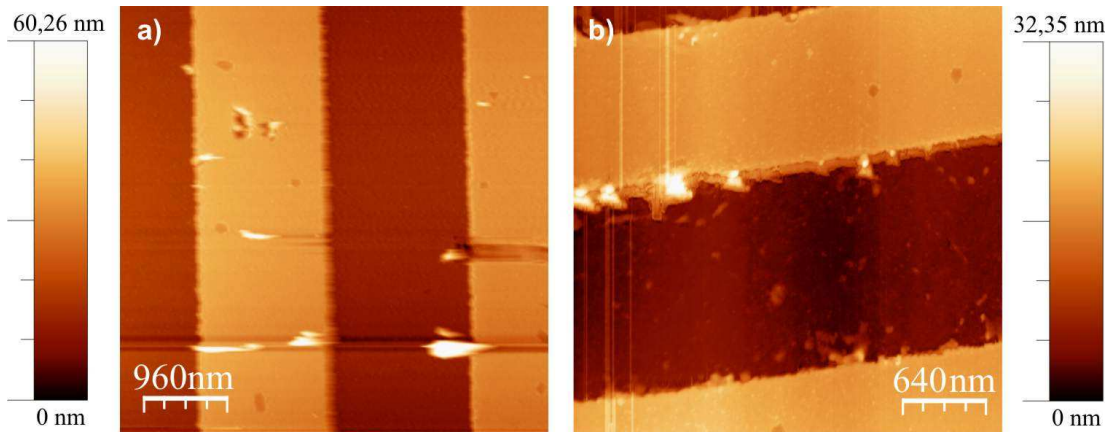


Abbildung 5.1.: FM-AFM Topographieaufnahmen vom Eichgitter TGZ1, aufgenommen mit unterschiedlichen qPlus Sensoren mit gekürzten Stimmgabeln ($f_0 \approx 50$ kHz) und Diamantspitzen.

5.2. Quantenpunkte

Als Testsystem für kleinere Strukturen wurden Proben von auf GaAs aufgedampfte Quantenpunkte (aus InAs) untersucht¹. Dafür wurden 7 Monolagen bei 600°C aufgedampft, wobei sich die untersuchten Proben in verschiedenen Abständen zur Aufdampfquelle befunden haben. In Abb. 5.2 a) sieht man die Topographie der Probe, welche 10 mm Abstand zu Quelle hatte. Die Probe der Bilder 5.2 b) und c) hatte einen Abstand von 25 mm. Die Abbildungsparameter waren eine Amplitude $A \approx 0,5$ nm Frequenzverschiebung +4 Hz, $f_0 = 47549$ Hz des Sensors mit gekürzter Stimmgabel und Diamantspitze, gemessen mit dem vertikalen Mikroskopkopf.

Die eingekreisten Quantenpunkte in Abb. 5.2 a) haben eine Größe von etwa 60 nm \times 100 nm und eine Höhe von 4,5 nm. Das Verhältnis von Breite zu Länge beträgt 0,6 und die Quantenpunkte ordnen sich in Reihen entlang der Stufenkanten an. Die Quantenpunkte in Abb. 5.2 b) sind kleiner und haben ebenfalls ein Verhältnis von Breite zu Länge von 0,6. Hierbei hat Punkt A die Abmaße von (55 nm \times 33 nm, Höhe: 4,5 nm), Punkt B (50 nm \times 30 nm, Höhe: 4,5 nm), Punkt C (36 nm \times 21 nm, Höhe: 4,0 nm) und Punkt D (20 nm \times 12 nm, Höhe: 3,0 nm).

¹Proben erhalten von Dr. Dieter Schuh, Lst. Huber

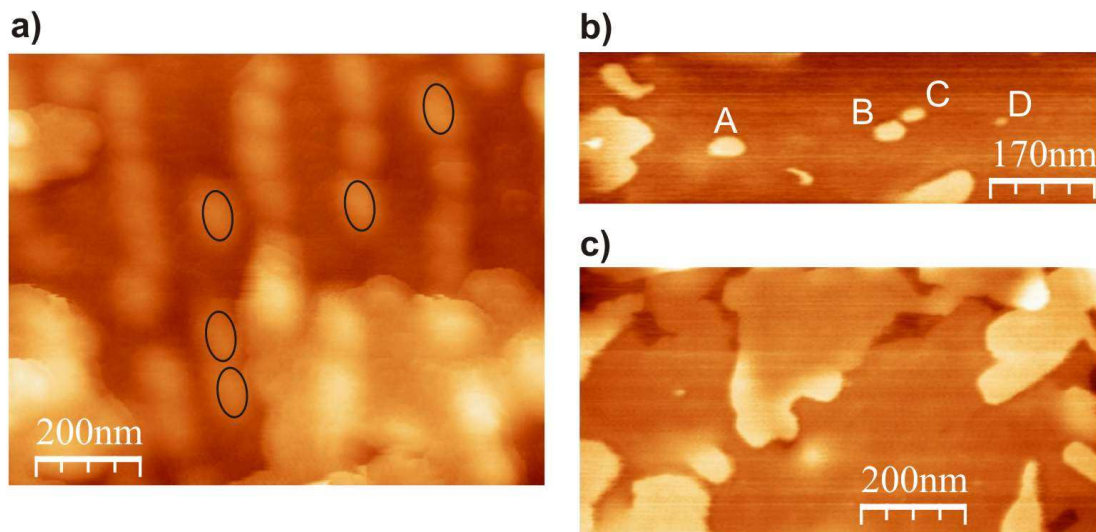


Abbildung 5.2.: FM-AFM Bild von InAs Quantenpunkte auf GaAs. Bild a) hatte einen Abstand von 10 mm zur Aufdampfquelle, die Bilder b) und c) 25 mm. Die eingekreisten Quantenpunkte in Bild a) haben eine Größe von etwa $60 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$ und eine Höhe von $4,5 \text{ nm}$. Bild b) zeigt kleinere Quantenpunkte und c) die Terrassenbildung von GaAs.

In Abb. 5.2 c) wurde eine Region abgebildet, in der sich keine Quantenpunkte befanden, dafür aber die Terrassenbildung von GaAs sichtbar ist.

Somit konnte gezeigt werden, dass es mit dem selbstaufgebauten vertikalen Mikroskopkopf möglich ist, Strukturen im Nanometer Bereich aufzulösen.

5.3. Silizium (111)

Mit dem nächsten Probensystem verschiebt sich die Auflösungsgrenze in z -Richtung in den Ångström Bereich. Die Abbildungsparameter des Sensors mit Diamantspitze waren eine Amplitude $A \approx 0,25$ nm Frequenzverschiebung $+6$ Hz, $f_0 = 47558$ Hz, gemessen mit dem vertikalen Mikroskopkopf.

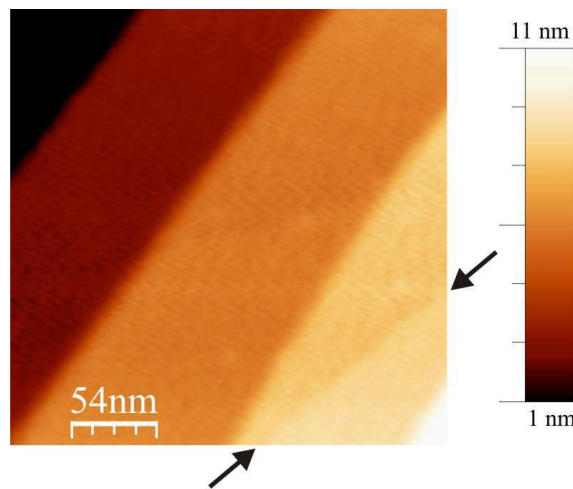


Abbildung 5.3.: FM-AFM Bild der Siliziumoxid (111) Oberfläche. Die bei der Präparation im UHV entstandenen Stufen sind an Luft sichtbar. Durch Pfeile markiert ist eine Stufe mit einer Höhe von 0,314 nm. Die anderen Stufen haben Höhen von (2-3) nm.

In Abb. 5.3 ist, mit Pfeilen markiert, eine Stufe mit der Höhe von 0,314 nm zu sehen. Mit dem selbstaufgebauten Mikroskop ist also eine Auflösung im Ångström Bereich möglich.

5.4. Graphit

Wie in der Kapiteleinleitung beschrieben, gelang es bisher an Luft mit AM-AFM und mit FM-AFM nur molekulare Auflösung zu erreichen. Deshalb wird nun mit Graphit eine Probe mit der AM-AFM untersucht, die an Luft die Voraussetzungen für atomare Auflösung bietet.

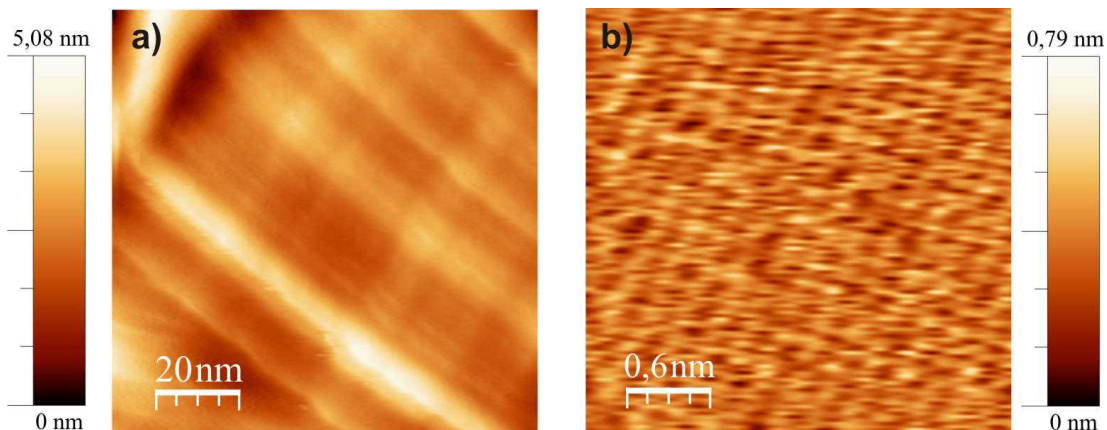


Abbildung 5.4.: Topographiebilder von Graphit, aufgenommen mit AM-AFM und einem qPlus Sensor mit Diamantspitze. a) Großflächiges Topographiebild von Graphit mit Stufen; b) Atomare Auflösung von Graphitatomen.

Abbildungsparameter: a) $f_0 = 53505$ Hz, $f_{drive} = 53481$ Hz, freie Schwingungsamplitude $A_0 = 7$ nm, Amplituden Sollwert $A_{set} = 5,3$ nm; b) $f_0 = 52347$ Hz, $f_{drive} = 52300$ Hz, $A_0 = 15,1$ nm und $A_{set} = 7$ nm. (Publiziert in [54].)

Erste Ergebnisse zeigen großflächige Bilder der Graphitoberfläche mit Stufen, wie 5.4 a). Als Probe wurde HOPG mit Tesa abgezogen und mit der Tesaseite auf einen metallischen Probenhalter geklebt. Die so entstandene Graphitprobe hat eine Dicke von etwa $10\ \mu\text{m}$.

Auf derselben Probe war es mit einem anderen qPlus Sensor möglich, die in Abb. 5.4 b) gezeigten Atome auf der Graphitoberfläche abzubilden. Die Gitterkonstante der Vorsprünge (engl.: protrusions) ist $0,246\text{ nm}$, was nahelegt, dass nur drei der sechs Kohlenstoffatome abgebildet werden können. Eine Erklärung hierfür ist, dass wahrscheinlich das Graphit während des Abbildens mit AM-AFM kom-

primiert wird und aufgrund der starken Bindung der p_z Orbitale zwischen den α Atomen der verschiedenen Ebenen nur die α Atome abgebildet werden. Die β Atome sitzen über Hohlräumen (hollow sites) und liegen deshalb tiefer.

5.5. Calcit

Als Referenz für spätere Aufnahmen in Flüssigkeit wurden die Calcitproben zuerst an Luft untersucht. Die Abbildungsparameter waren eine Amplitude $A \approx 0,6$ nm, Frequenzverschiebung $+4$ Hz, eine Resonanzfrequenz von $f_0 = 47554$ Hz des gekürzten qPlus Sensors mit Diamantspitze. Gemessen wurde mit dem vertikalen Mikroskopkopf.

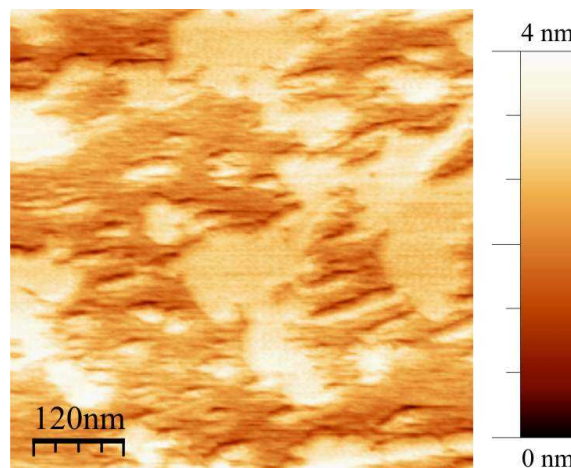


Abbildung 5.5.: FM-AFM Topographieaufnahme von Calcit an Luft. Die Strukturen auf der Oberfläche haben eine Höhe von etwa 1,2 nm.

Da die Probe an Luft oxidiert, sind keine Stufen abbildbar. Dafür konnten inselartige Terrassen mit einer Höhe von etwa 1,2 nm abgebildet werden. Die Bildgröße betrug hierbei $600 \text{ nm} \times 600 \text{ nm}$. Durch das Spalten der Calcitprobe ist es somit gelungen, große flache Terrassen herzustellen, wie sie für das spätere Messen in Flüssigkeiten benötigt werden.

Bis zu diesem Zeitpunkt war immer ein Rauschen bei einer Frequenz von 24 Hz in den Messergebnissen sichtbar. Dies konnte erst beseitigt werden, nachdem der Mikroskopkopf auf dem hängenden Steintisch platziert worden ist.

5.6. Graphen

Die epitaktischen Graphenproben wurden in keiner Art und Weise gereinigt oder erhitzt, bevor auf ihnen gemessen wurde. Sie wurden direkt aus der Versandverpackung in den Probenhalter des Mikroskops eingesetzt.

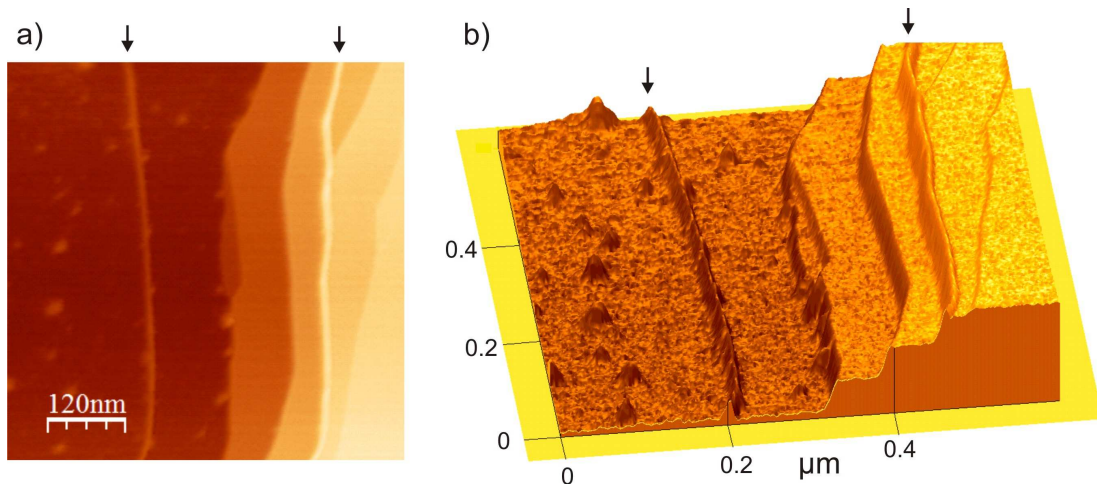


Abbildung 5.6.: a) Topographiebild der Graphenoberfläche, aufgenommen mit FM-AFM. b) 3D Ansicht desselben Bildes, zur Verdeutlichung der Stufen und Faltungslinien wurde die z -Richtung um den Faktor 10 vergrößert. Die Faltungslinien haben eine Höhe von 1 nm und sind in beiden Bildern durch Pfeile markiert. (Publiziert in [22].)

Die Messungen sind mit dem selbstgebaute vertikalen AFM im FM-AFM Messmodus mit einem qPlus Sensor mit Diamantspitze aufgenommen worden. Die Abbildungsparameter waren eine Resonanzfrequenz von $f_0 = 51807$ Hz, eine Schwingungsamplitude von $A \approx 0,6$ nm und eine Frequenzverschiebung von $\Delta f = +6$ Hz. Mit diesen Parametern konnten Stufen mit einer Höhe von 0,3 nm abgebildet werden, wie sie in Abb. 5.6 a) gezeigt sind. Abb. 5.6 b) zeigt nochmal dasselbe Bild

in einer 3D Ansicht mit einer zehnfachen Vergrößerung der z -Richtung.

Die niedrigste Terrasse in Abb. 5.6 b) ist rauher als alle anderen Bereiche und weist zusätzlich noch Verunreinigungen auf. Weiterhin sind auf dieser Terrasse und an der obersten Stufenkante Linien mit einer Höhe von 1 nm sichtbar und durch Pfeile gekennzeichnet. Diese so genannten Faltungslinien (engl.: ridges, puckers, giraffe stripes) werden hauptsächlich bei epitaktisch gewachsenem Graphen auf der kohlenstoffreichen ($000\bar{1}$) Seite von SiC beobachtet [70, 71, 72]. Diese Aufwölbungen der Graphenschicht entstehen beim schnellen Abkühlprozess durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Graphen und SiC [73]. Auf der siliziumreichen (0001) Seite des SiC konnten diese Faltungslinien auch beobachtet werden, aber normalerweise erst, wenn es sich um mehr als eine Graphenlage handelt².

In einer weiteren Messreihe wurde die linke Faltungslinie aus Abb. 5.6 a) vollständig aufgenommen. Somit zeigt Bild 5.7 die vollständige Faltungslinie, zusammengesetzt aus drei Einzelbildern. Das obere Ende der Faltungslinie scheint an einer größeren Verunreinigung zu beginnen. Nach einer Länge von etwa einem Mikrometer endet die linke Faltungslinie inmitten einer Stufe. Außerdem bilden sich die Faltungslinien oft an Stufenkanten aus, wie die mit Pfeilen markierte rechte Faltungslinie in Abb. 5.7 zeigt.

Da die aufgenommenen Bilder keinerlei Anzeichen für eine atomare Struktur der Oberfläche zeigen, wurde das Messsystem aufgrund der Rauschanalysen aus Kap. 2.2.2 weiter verbessert.

²Pers. Mitteilung: Dipl. Phys. Florian Speck, Universität Erlangen-Nürnberg

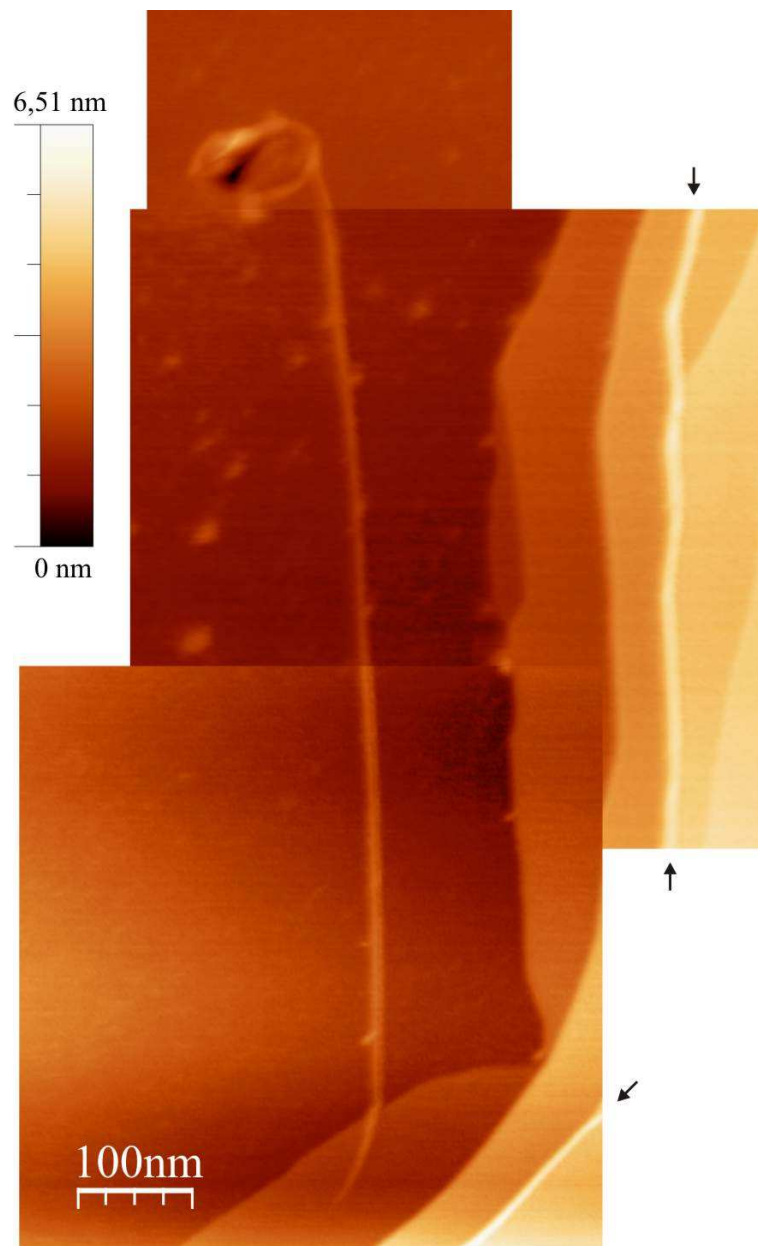


Abbildung 5.7.: FM-AFM Topographiebild von Graphen. Die linke Faltungslinie aus Abb. 5.6 a) ist vollständig zu sehen. Das obere Ende der Faltungslinie scheint durch eine Verunreinigung verursacht zu sein, wohingegen das untere Ende einfach in einer Stufenkante ausläuft. Die rechte Faltungslinie, die sich auf einer Stufenkante befindet, ist mit Pfeilen markiert. (Publiziert in [54], adaptiert.)

Verbesserung der Auflösung

Ein Parameter zur Verbesserung des Rauschens stellt hierbei die Güte des Sensors da. Für qPlus Sensoren mit gekürzten Stimmgabeln kann die Güte einen Wert von bis zu 2500 betragen, was das Auflösungsvermögen drastisch verbessern würde. Hierbei stellt aber die Präparation der Diamantspitzen den limitierenden Faktor dar, da nicht in jedem Fall für eine wohldefinierte scharfe Spitze garantiert werden kann. Somit betragen die Güten der verwendeten Sensoren meist Werte von 1000 bis 1500.

Eine sichtbare Verbesserung des Auflösungsvermögens brachte erst der Wechsel des Kraftsignalwandlers (siehe Kap. 3.3.3). Dadurch wurde die Auslenkungsrauschdichte n_q um 60% gesenkt.

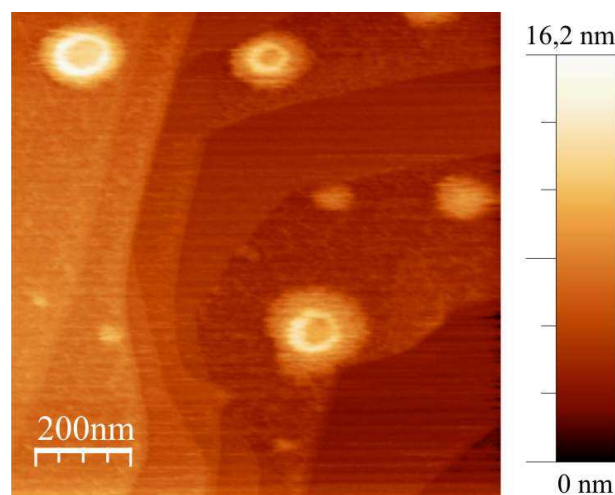


Abbildung 5.8.: Topographiebild der Graphenoberfläche. Hier finden sich auf rauheren Stufen kreisförmige Strukturen mit einer Höhe von 5 nm, die teilweise obenauf noch einen zusätzlichen Ring (mit 3 nm Höhe) aufweisen.

Auf einer neuen Probenstelle der Graphenoberfläche konnten mit dem vertikalen Mikroskopkopf und einem qPlus Sensor kreisförmige Strukturen abgebildet werden. Der Sensor mit Diamantspitze hat eine Eigenfrequenz $f_0 = 59808$ Hz, eine Amplitude $A \approx 0,5$ nm und eine Frequenzverschiebung +10 Hz. Diese kreisförmigen Strukturen haben eine Höhe von 5 nm und liegen komplett auf den jeweiligen Stufen.

fen, wie in Abb. 5.8 zu sehen ist. Teilweise befinden sich auf den Kreisen noch Ringe, die weitere 3 nm höher sind. Der kleine Ring besitzt einen Durchmesser von 60 nm, die beiden großen Ringe sind etwa 90 nm im Durchmesser.

Da die Spitzenbeschaffenheit in diesem Fall nicht optimal war, konnte keine bessere Auflösung der Oberfläche erreicht werden. Die Ursache für die Kreise und Ringe ist nicht bekannt und konnte nicht weiter untersucht werden, da sie in den späteren Messungen nicht mehr auftraten.

Mit demselben Sensor wie in Abb. 5.8, einer Amplitude $A \approx 0,5 \text{ nm}$ und einer Frequenzverschiebung $+8,5 \text{ Hz}$ konnte die Messreihe in Abb. 5.9 aufgenommen werden. Hierbei zeigen Abb. 5.9 a) und b) dasselbe Bild, in a) sind die Bereiche der Detailaufnahmen (C, D und E) gekennzeichnet. Bild 5.9 b) veranschaulicht die verschiedenen Oberflächenbeschaffenheiten. Die mit (1) (schwarz) markierten Flächen stellen die ebenen Terrassen dar, deren Struktur sich teilweise auf derselben Terrasse ändert und dann mit (2) bezeichnet wird (blaue Bereiche). Mit (3) sind die Ebenen (grün) markiert, die Kontaminationen mit Höhen von $(0,5 - 2) \text{ nm}$ aufweisen. Die kontaminierten Ebenen lassen sich deutlich über Stufen mit einer Höhe von mindestens $0,3 \text{ nm}$ gegenüber allen anderen Strukturen (1, 2 und 4) abgrenzen.

Die Inseln auf der Oberfläche sind mit (4) (rot) gekennzeichnet. Sie haben eine mittlere Rauigkeit von $0,102 \text{ nm}$ gegenüber den Flächen (1), die nur eine Rauigkeit von $0,073 \text{ nm}$ aufweisen.

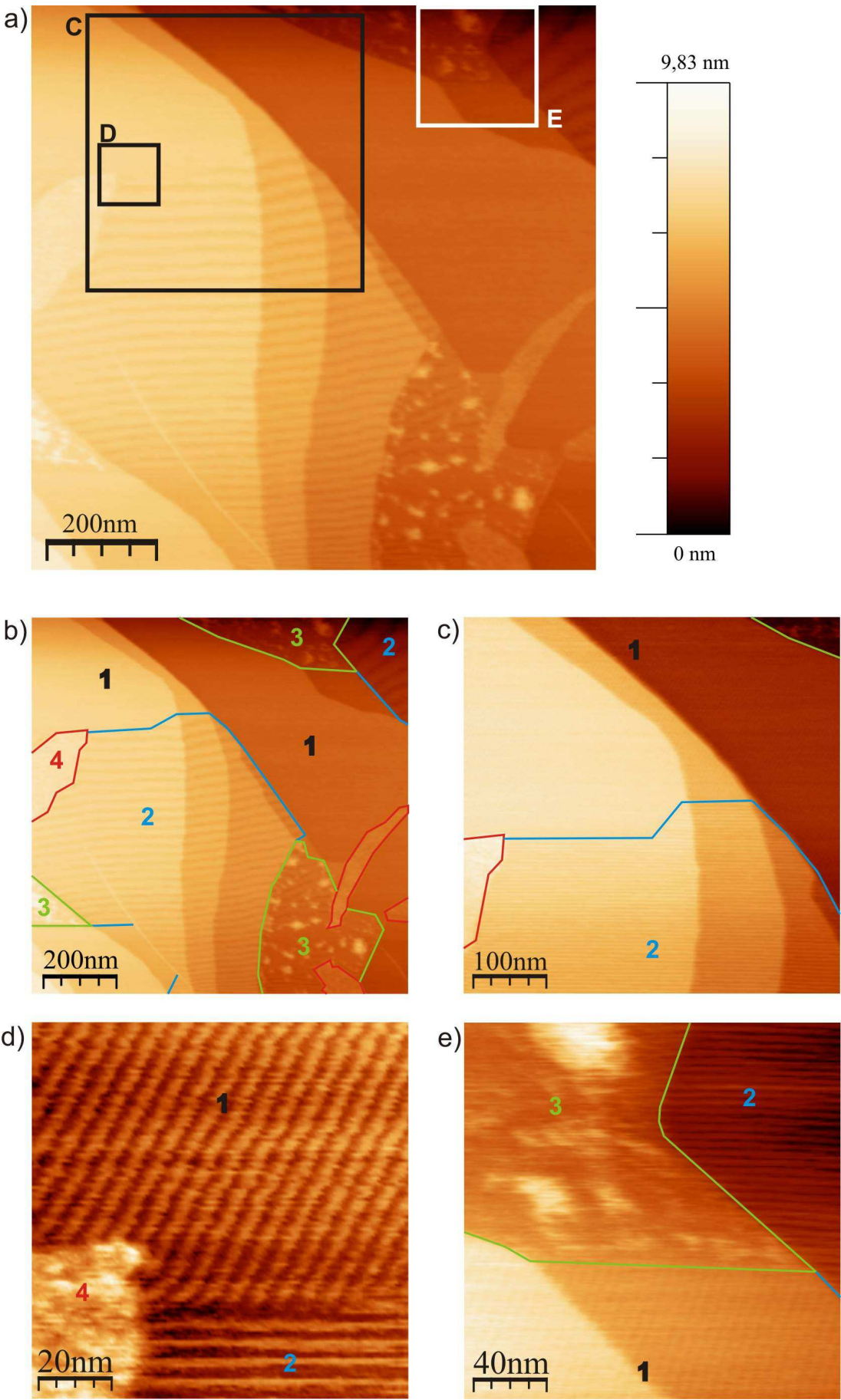
Im weiteren Messprozess galt die Aufmerksamkeit den Regionen (1) und (2), da angenommen wird, dass es sich bei diesen Bereichen um die Graphenschicht handelt. Die Regionen (3) weisen Verunreinigungen auf und die Inseln (4) sind noch im Wachstum befindliche Schichten (interface layer) [55, 56].

Die Musterung der Flächen (2) ist von der Rastergeschwindigkeit abhängig. Dies wird beim Vergleich von Abb. 5.9 b) und c) deutlich. Bild 5.9 b) wurde mit einer Rastergeschwindigkeit von 300 nm/s und c) mit 150 nm/s aufgenommen. Die Streifenmusterung aus b) ist in c) nur noch mit kleinerer Periodizität sichtbar.

Dies lässt darauf schließen, dass auf der Oberfläche im Bereich (2) eine Strukturierung vorliegt, die nur minimal von der schnellen Rasterichtung (von links nach rechts) abweicht und dadurch ein Moiré Muster erzeugt. Diese Vermutung konnte bei einer neuen Messreihe (Abb. 5.10) bestätigt werden.

Eine Vergrößerung der Übergangsregion von (1) zu (2) ist in Abb. 5.9 d) sichtbar. Hierbei zeigen sich auf der vormals relativ eben erscheinenden Region (1) regelmäßig angeordnete Falten mit einem Abstand von etwa 5,6 nm. Diese Falten formieren sich auch über Terrassen hinweg, wie in Abb. 5.9 e) zu sehen ist.

Abbildung 5.9. (gegenüberliegende Seite): FM-AFM Topographiebilder von Graphen. Verschiedene Strukturen sind auf der Oberfläche sichtbar und in b) mit Nummern und farbigen Abgrenzungslinien gekennzeichnet. Das Übersichtsbild a) zeigt in welchem Bereich die Detailaufnahmen c), d) und e) aufgenommen worden sind. Hierbei bezeichnen die mit (1) (schwarz) markierten Regionen Bereiche mit Streifen im Abstand von 5,6 nm. Die mit (2) (blau) bezeichneten Gebiete liegen auf derselben Ebene wie (1) und weisen auch die Steifenstruktur auf. Jedoch zeigen hier die Streifen in eine andere Richtung. Die Ebenen (3) (grün) weisen Kontaminationen mit Höhen von (0,5 - 2) nm auf. Auf der Oberfläche finden sich auch Inseln (4) (rot), die eine höhere Rauigkeit als die Ebenen (1, 2) besitzen.



Mit einem anderen qPlus Sensor (gekürzte Stimmgabel, Diamantspitze, $Q = 1000$, $f_0 = 57424$ Hz) gelang es, auf einer Terrasse gleichzeitig beide Faltenrichtungen aufzunehmen, wie in Abb. 5.10 a) gezeigt ist. Die Abbildungsparameter waren eine Amplitude $A \approx 0,6$ nm und eine Frequenzverschiebung +6 Hz.

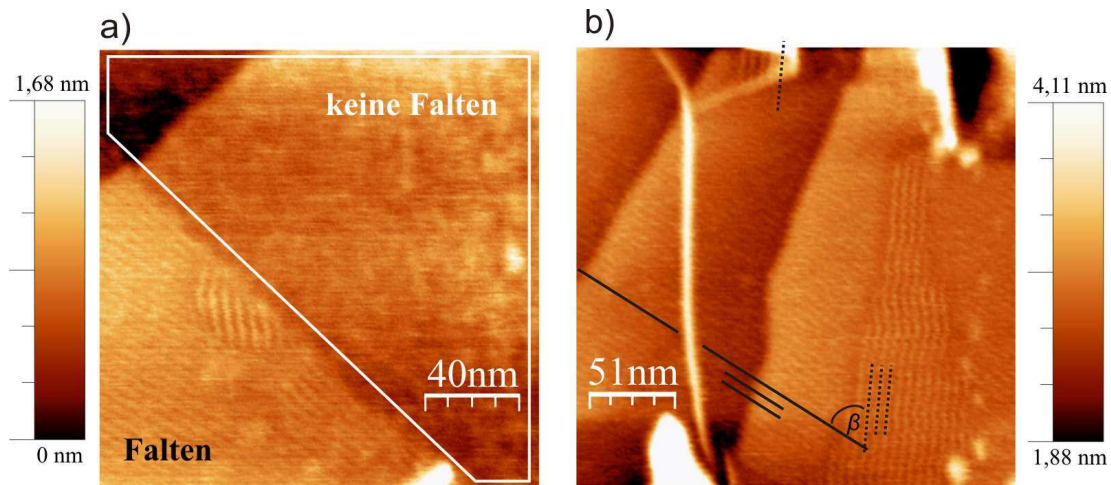


Abbildung 5.10.: FM-AFM Topographieaufnahmen, die auf Terrassen zwei Faltenrichtungen zeigen. Bild a) zeigt das Vorkommen von zwei Faltenrichtungen auf einer Ebene. In Bild b) sieht man die primäre Faltenrichtung (durchgezogene Linien), die sich über Stufen hinweg ausbreitet, und die zweite Faltenrichtung (gestrichelte Linien), die um $\beta = 60^\circ$ versetzt ist zur primären Richtung.

In Abb. 5.10 b) ist die primäre Richtung der Falten mit durchgezogenen Linien verdeutlicht. Diese primäre Faltenrichtung ist ohne Störungen oder Versetzungen über Stufen und Faltungslinien hinweg beobachtbar. Dies geht einher mit der Beobachtung, dass sich Graphenschichten wie ein Teppich über SiC Stufen legen [74].

Zusätzlich wurde noch eine zweite Faltenrichtung (gestrichelte Linien) auf der Oberfläche detektiert. Die sekundäre Faltenrichtung ist um einen Winkel $\beta = 60^\circ$ zur primären Richtung versetzt. Bisher konnten die Sekundärfalten nur an Rändern von Ebenen (siehe 5.10 a)), an kleineren Faltungslinien (siehe 5.10 b), oberer Bildrand) oder an Verunreinigungen der Oberfläche (siehe 5.10 b), rechts unten) beobachtet werden.

Der Faltenabstand liegt für beide Richtungen bei etwa 5,6 nm. Die Korrugation der Falten, gemessen über die mittlere Rauigkeit, liegt für die Primärfalten bei $(0,0493 \pm 0,0069)$ nm und bei den Sekundärfalten bei $(0,0745 \pm 0,0081)$ nm.

In Abb. 5.10 a) sieht man, dass es auch Ebenen gibt, auf denen sich keine Faltenstruktur ausgebildet hat. Diese Ebenen ohne Falten besitzen eine größere Rauigkeit $(0,0762 \pm 0,0068)$ nm als die Primär- und Sekundärfalten, weisen aber keine Verunreinigungen auf. Wie von Lauffer *et al.* untersucht wurde, hängt die Rauigkeit auf Graphenoberflächen von der Anzahl der Graphitlagen ab [75]. Hierbei wurde im UHV mit STM auf epitaktischem Graphen festgestellt, dass eine Monolage Graphen eine rauhere Oberfläche als eine Doppellage besitzt. Dieser Rauigkeitsunterschied ist durch die Zwischenschicht (interface layer) verursacht, deren Rauigkeit mit steigender Graphenlagenanzahl abgemildert wird.

Zusammen mit der Information, dass sich auch die Faltungslinien (aus Abb. 5.6, 5.7 und 5.10) erst auf mehrlagigen Graphenschichten bilden, kann vermutet werden, dass sich die Faltenstruktur mit 5,6 nm Abstand auf mehrlagigen Graphenschichten befindet.

Ursache der Falten

Die Faltenstruktur auf der Graphenoberfläche wurde bisher nur an Luft (auf unterschiedlichen Proben mit verschiedenen Spitzen) beobachtet. Die im UHV untersuchten Proben werden vor dem Messen immer erst auf etwa 400 °C erhitzt, um die Oberfläche von Verunreinigungen zu säubern. Dadurch wird die Faltenstruktur scheinbar zerstört.

Da die Falten einen Winkel von 60° zwischen der primären und sekundären Richtung ausbilden, lässt sich darauf schließen, dass sich die Veränderungen der Oberfläche am hexagonalen Graphengitter orientieren. Eine mögliche Erklärung für die Faltenbildung auf der Graphenoberfläche könnte eine Einlagerung von Sauerstoff in die Graphenschicht sein, wie schematisch in Abb. 5.11 gezeigt ist. Die Breite w stellt den Abstand der eingebauten Sauerstoffatome dar, der letztendlich auch den Abstand der Faltenstruktur bestimmt.

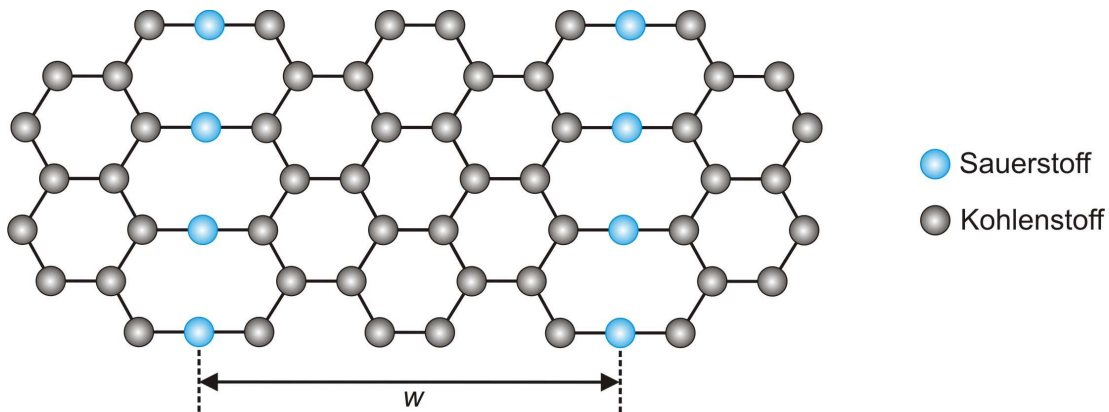


Abbildung 5.11.: Optimierte Struktur von Graphenoxid. Die Breite w stellt den Abstand der eingebauten Sauerstoffatome dar, der letztendlich auch den Abstand der Faltenstruktur bestimmt.

Bei chemisch hergestellten Graphenoxidproben konnten, im UHV mit FM-AFM, Falten mit einem Abstand von (5 - 10) nm abgebildet werden [76]. Theoretische Berechnungen zur Struktur von Graphenoxid wurden von Xu *et al.* [77] angestellt und bestätigten, unter anderem, die mit STM Experimenten bestimmte Gitterkonstante von oxidiertem Graphen, gemessen durch Pandey *et al.* [78].

Doch durch XPS Messungen ist bekannt, dass die hier verwendeten Graphenproben direkt nach der Herstellung noch Sauerstofffrei sind³. Somit könnten sich die sauerstoffbedingten Falten erst nach einer unbekannten Zeit an Luft auf der Oberfläche ausbilden.

Um herauszufinden, ob sich wirklich Sauerstoff in die Graphenstruktur eingelagert hat, wurde die epitaktischen Graphenprobe mit Raman Spektroskopie untersucht⁴. Die Eindringtiefe des Lasers beträgt einige hundert Nanometer, somit bekommt man ein relativ großes Signal vom SiC Untergrundmaterial. Da keine reine SiC Probe vorhanden ist, konnte kein Referenzspektrum vom SiC bestimmt werden, weshalb keine Aussagen über einen Graphenoxidmesswert bzw.

³Pers. Mitteilung: Dipl. Phys. Florian Speck, Universität Erlangen-Nürnberg

⁴Messungen von Dipl. Phys. Stefanie Heydrich, AG Schüller, Universität Regensburg

über einen Graphenmesswert getroffen werden konnte.

Gegen eine Sauerstoffeinlagerung spricht die recht geringe Temperatur von 400 °C, die beim Ausheizen der Proben im UHV verwendet wird. Bisher konnte noch nicht geklärt werden, wodurch die Faltenstruktur auf der Graphenoberfläche verursacht wird. Weitere Untersuchungen sind in Arbeit.

6. Messungen in Flüssigkeit

In Wasser gelang es schon 1993 Ohnesorge und Binnig auf Calcit ($10\bar{1}4$) atomare Auflösung mit quasistatischer AFM zu erreichen [58]. Seitdem verbesserten sich die Messtechniken, und 2005 wurde zum ersten Mal mit der FM-AFM atomare Auflösung auf der (001) Oberfläche von Muskovitglimmer in Wasser erreicht [1]. Auch atomare Auflösung in anderen Flüssigkeiten, wie z.B. in Pufferlösung sind möglich [79].

Messungen in Flüssigkeiten werden gemacht, um die Kapillarkraft (siehe Kapitel 2.3) zu überwinden. Diese ist normalerweise auf allen Proben an Luft vorhanden, da die Proben mit Wassermolekülen bedeckt sind. Außerdem verhindert die Flüssigkeit die Anlagerung von Kontaminationen sowie die Oxidation der Oberfläche und bietet somit reinere Oberflächen.

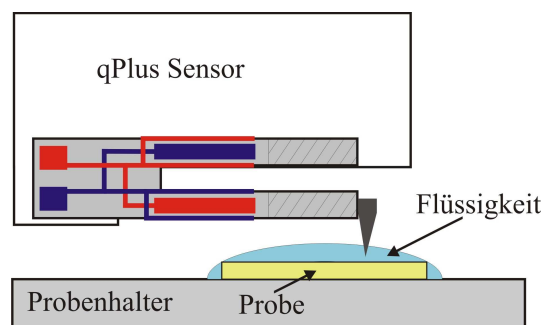


Abbildung 6.1.: Während des Messens in Flüssigkeit wird nur die Spitze des qPlus Sensors in die Flüssigkeit eingetaucht. (Publiziert in [22].)

In der frequenzmodulierten AFM ist ein hoher Gütewert beim Messen von Vorteil (siehe Gleichung (2.7)). Deshalb wird beim Messen in Flüssigkeit nicht der gesamte qPlus Sensor in die Flüssigkeit eintaucht, sondern nur die Spitze (wie in Abb. 6.1 zu sehen ist). Wenn die Flüssigkeit die freie Zinke der Stimmgabel

bedecken würde, wäre aufgrund der großen Dämpfung keine stabilen Schwingung mehr möglich. Außerdem müssten dann die Goldelektroden auf der Stimmgabel mit einer Isolierschicht überzogen werden, um einen Kurzschluss durch leitfähige Flüssigkeiten zu verhindern. All diese Probleme können umgangen werden, wenn nur eine kleine Menge Flüssigkeit verwendet wird, die gerade ausreichend ist um die Probenoberfläche komplett zu bedecken.

Beim Annähern verursacht die zusätzliche Flüssigkeitsmasse an der Spitze eine Erniedrigung der Resonanzfrequenz, die während des Annäherungsprozesses kontinuierlich verringert wird, bis die Probenoberfläche erreicht wird. Umgekehrt verursacht ein Zurückziehen des Sensors in z -Richtung (um etwa 300 nm) eine Änderung von einigen (+) Hundert Hertz in der Frequenzverschiebung. Somit ist keine stabile Regelung auf die Frequenzverschiebung Δf möglich. Diese Probleme können überwunden werden, in dem bei der Annäherung an die Probe auf die Dämpfung geregelt wird. Sie steigt kontinuierlich an, mit zunehmender Flüssigkeitsmenge an der Spitze. Eine zweite Möglichkeit der Messregelung besteht darin, wenn die Spitze schon nah an der Oberfläche ist, eine Diode in den Messkreislauf der Frequenzverschiebung einzubauen. Dadurch wird nur auf positive Frequenzverschiebungen geregelt.

6.1. Eichgitter in Öl

Um überhaupt die Funktionalität des qPlus Sensors in Flüssigkeiten sicherzustellen, wurde zuerst das Eichgitter TGZ1 in Öl vermessen.

Dazu wurde das Eichgitter mit einem Tropfen Öl benetzt und die Spitze des qPlus Sensors vollständig in die Flüssigkeit eingetaucht. Das Öl hat sich dabei bis an die Stimmgabel hochgezogen. Nach der Ermittlung der neuen Resonanzfrequenz des Sensors in Flüssigkeit konnte die Topographie des Eichgitters, wie in Abb. 6.2 gezeigt, abgebildet werden. Die Kanten der Stufen erscheinen etwas runder als an Luft. Dies kann durch eine stumpfe Spitze verursacht sein.

Weiterhin sind in der Mitte des Bildes drei verschieden große, aber gleiche Dreiecke zu sehen. Sie stammen von der Diamantspitze, die beim mehrmaligen An-

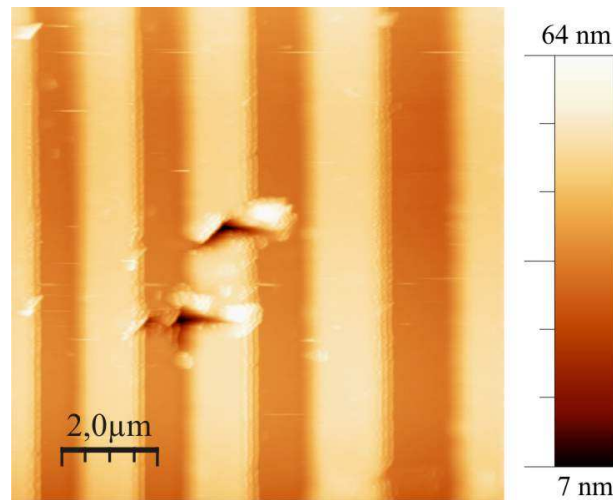


Abbildung 6.2.: Topographiebild des Eichgitters TGZ1, abgebildet mit einem qPlus Sensor in Öl. Die dreieckigen Vertiefungen in der Mitte der Probe sind Abbilder der Diamantspitze, die bei der Annäherung entstanden sind.

näherungsprozess ihr Abbild in der Probe hinterlassen hat. Obwohl die Spitze die Probe deformiert hat, war es weiterhin möglich die Probe und die Abdrücke der Spitze gut abzubilden, was den Vorteil der harten Diamantspitzen unterstreicht.

6.2. Calcit in Polyethylenglycol

Für die Messungen auf Calcit wurde, wie in der Literatur [58, 21] angegeben, Wasser als benetzende Flüssigkeit benutzt. Die Menge reichte gerade aus, um das Calcit zu bedecken. Wenn solche Kleinstmengen verwendet werden, verdampft das Wasser innerhalb kurzer Zeit. Bis dahin ist die Annäherung noch nicht abgeschlossen. Wenn größere Mengen Wasser verwendet werden, kommt es aufgrund der hohen Oberflächenspannung zu einer kompletten Bedeckung der Spitze und auch Teilen der Stimmgabel, sobald die Spitze den Meniskus durchstoßen hat. Dadurch wird ein Kurzschluss verursacht.

Um diesen Problemen entgegenzuwirken, wurde Polyethylenglykol (PEG) 600 für alle Experimente mit Calcit verwendet. PEG 600 ((CAS number: 25322-68-3) hat einen viel niedrigeren Dampfdruck (1.32 Pa [80]) und eine geringere Ober-

flächenspannung (45,76 mN/m [81]) als Wasser (3.2 kPa und 72 mN/m bei 25°C [82]) und ist deshalb für die Experimente sehr gut geeignet. Ein weiterer Vorteil ist, dass PEG nicht leitfähig ist. Somit kommt es selbst durch kleinste Mengen PEG an der Stimmgabel nicht zu einem Kurzschluss.

Da diese Flüssigkeit aus geordneten Ketten besteht, könnte man annehmen, dass während des Messens eine höhere Reibung auftritt [83]. Dieser Effekt wird aber durch die hygroskopischen Eigenschaften von PEG und somit durch den Einbau von Wassermolekülen in das PEG wieder negiert.

Unterhalb von 20°C ändert sich der Aggregatzustand von PEG 600 und es geht in seine kristalline Form über. Da in unseren Laboren eine Raumtemperatur von 23°C nicht unterschritten wird, stellt diese für uns kein Problem dar.

Die Probenpräparation des natürlich gewonnenen Calcits geschieht auf folgende Weise. Das Calcit wird erst mit einer Rasierklinge entlang der gewünschten (10 $\bar{1}$ 4) Spaltebene frisch gespalten und die Oberfläche mit PEG bedeckt. Danach wird die Probe mit Sekundenkleber auf einem Probenhalter fixiert und vertikal in den Park Messkopf eingebaut. Da nur eine sehr geringe Menge an PEG auf der Oberfläche ist, läuft keine Flüssigkeit von der vertikal stehenden Probe herab, aber die Spitze des Sensors taucht in die Flüssigkeit ein.

Messergebnisse

Bild 6.3 wurde mit einer gekürzten Stimmgabel mit Diamantspitze, einer Resonanzfrequenz $f_0 = 49\,978$ Hz, einer Amplitude $A = 0,9$ nm und einer Frequenzverschiebung von $\Delta f = +10$ Hz aufgenommen. Wie oben erwähnt, verringert die zusätzliche Masse (durch die Flüssigkeit) an der Spitze des qPlus Sensors die Eigenfrequenz. An Luft betrug die Resonanzfrequenz $f_0 = 51\,418$ Hz, mit PEG an der Spitze ist sie um 1440 Hz geringer.

Wie in Abb. 6.3 zu sehen ist, konnten mit FM-AFM Stufen mit einer Höhe von 0,316 nm abgebildet werden. Links ist das Topographiebild zu sehen, auf der rechten Seite das zugehörige Linienprofil über die 0,316 nm hohen Stufen. Diese Stufenhöhe entspricht monoatomaren Stufen mit den zugehörigen Gitterkonstan-

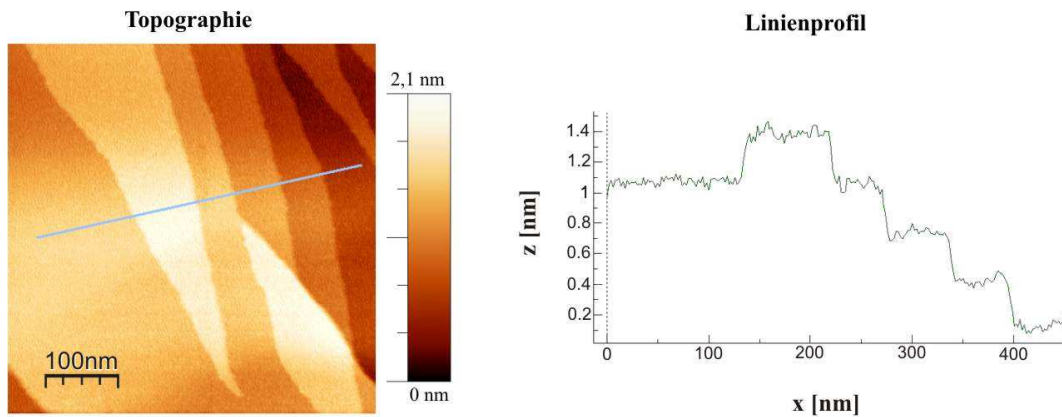


Abbildung 6.3.: Links: FM-AFM Topographiebild von Stufen auf Calcit in PEG. Rechts: Das Linienprofil, entnommen aus dem linken Topographiebild, zeigt Stufen mit einer Höhe von 0,316 nm . (Publiziert in [22].)

ten $|\mathbf{a}| = 0,81 \text{ nm}$ und $|\mathbf{b}| = 0,50 \text{ nm}$ (siehe Abb. 4.6) für die hervorstehenden Sauerstoffatome auf Calcit [58].

Auf derselben Probenoberfläche und mit demselben Sensor war es möglich Calcit Monolagen in PEG abzulösen. Dazu wurde eine Frequenzverschiebung von $\Delta f = +40 \text{ Hz}$ als Regelgröße benutzt. In Abb. 6.4 ist eine Bilderserie zu sehen, bei der die abgerasterte Bildgröße von Bild a) bis zu Abbildung d) immer größer wird.

Bild 6.4 a) stellt mit einer Größe von $105 \text{ nm} \times 105 \text{ nm}$ den Mittelpunkt der Bilderserie dar. Für Abb. 6.4 b) wurde die Seitenlänge des Bildes auf 200 nm vergrößert. Hier ist eine quadratische Vertiefung genau in der Mitte des Bildes zu sehen, dass exakt der Größe von Bild a) entspricht. Alle Strukturen innerhalb dieser Mulde sind exakt eine Monolage tiefer als die umgebenden Strukturen.

Die danach aufgenommenen Bilder 6.4 c) und d) sind noch größer und haben einen verschobenen Mittelpunkt der Bildserie. Hier sind zusätzlich zu dem Ablöseprozess der Monolagen noch im unteren Bilddrittel horizontale Linien zu sehen, die durch das Abrastern der Grundlinie vor Beginn eines neuen Topographiebildes verursacht sind. Durch das nachträgliche Ausmessen der Breite einer

so verursachten einzelnen horizontalen Linie kann der Spitzendurchmesser mit einem Wert kleiner als 7 nm angegeben werden.

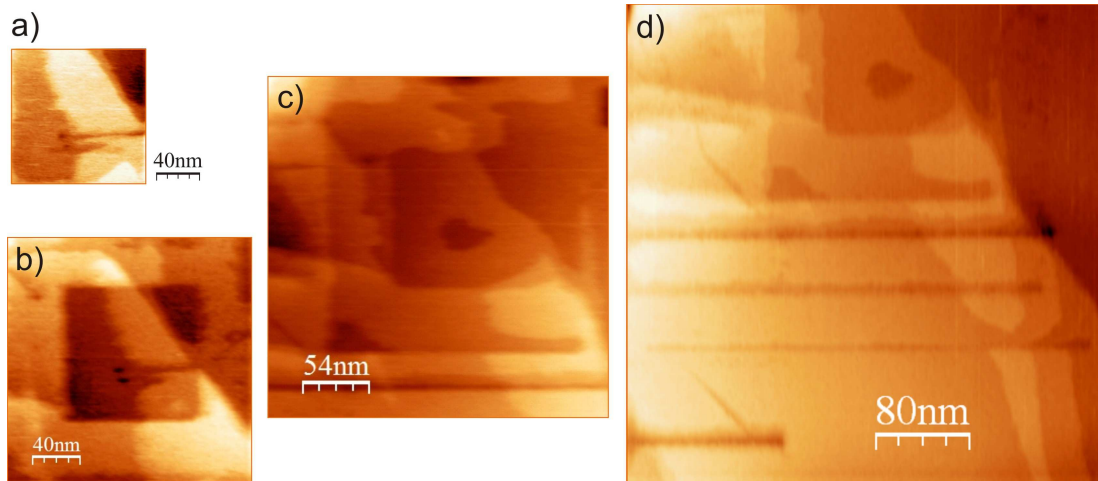


Abbildung 6.4.: Die kontinuierliche Ablösung von Calcit wird in einer fortschreitenden Bilderserie gezeigt. Bild a), mit einer Seitenlänge von 105 nm, stellt den Mittelpunkt der Bildserie dar. Für b) wurde die Bildgröße auf $(200 \times 200) \text{ nm}^2$ vergrößert. Hier sieht man deutlich, dass in der die Struktur aus a) um eine Monolage tiefer liegt als der restliche Bildausschnitt. Der Abbildungsprozess von Bild a) hat die Ablösung der Monolage verursacht.

In Bild c) wurde der Mittelpunkt leicht nach rechts oben verschoben. Neben den Strukturen, verursacht durch die Abbildungen a) und b) sind hier noch weitere Ablösungen zu sehen, da zwischenzeitlich noch weitere Bilder der Oberfläche aufgenommen wurden. Der Steg (von links oben nach rechts unten) aus Bild a) ist mittlerweile komplett verschwunden. Bild d) hat den Mittelpunkt der Bilderserie am oberen Rand. Die horizontalen Linien im unteren Teil der Bilder c) und d) stammen vom Abrastern der Grundlinie, was automatisch gemacht wird bevor ein neues Bild aufgenommen wird. (Publiziert in [22].)

Vertiefungen, wie die beiden in der Mitte von Abb. 6.4 a), sind der Ausgangspunkt für eine stärkere Korrosion der Oberfläche nach mehreren Rastervorgängen. Diese Gebiete weisen eine stärkere Ablösung als eine Monolage auf, d.h. die beiden punktförmigen Löcher (Abb. 6.4 a)) vergrößern sich zu einer größer werdenden Grube (Abb. 6.4 c) und d)). Ebenso ist der Steg aus Bild a) (von links oben nach

rechts unten) in den späteren Bildern nicht mehr zu sehen.

Dieser Ablöseprozess des Calcits ist offensichtlich durch einen Energieaustausch zwischen Spitze und Probe verursacht. Die im Sensor gespeicherte Energie wird dem Calcit zugeführt und führt zu einer erhöhten Auflösungsgeschwindigkeit. Diese, durch die Spitze verursachte Ablösung, führt anscheinend nicht zu einem Freisetzen von Clustern des Probenmaterials sondern zum Auslösen von Ionen, da in den größeren Bildern keinerlei Ablagerungen zu sehen sind.

Der Ablöseprozess konnte durch das Zurücksetzen des Frequenzverschiebungspunkts auf $\Delta f = +10$ Hz gestoppt werden. Danach war es weiterhin möglich hochauflösende Bilder der Oberfläche aufzunehmen. Die Diamantspitze wurde somit durch den Ablöseprozess nicht beschädigt.

Der hier gezeigte Prozess kann als mechanische AFM Lithographie angesehen werden. Diese Methode basiert auf der mechanischen Einkerbung von weichen Oberflächen mit AFM Spitzen, meist für spätere Abhebeprozessschritte [84, 85]. Von einem Nanolithographieprozess, in dem nur eine Monolage der Probe mit FM-AFM abgelöst wird, wurde bisher noch nicht berichtet.

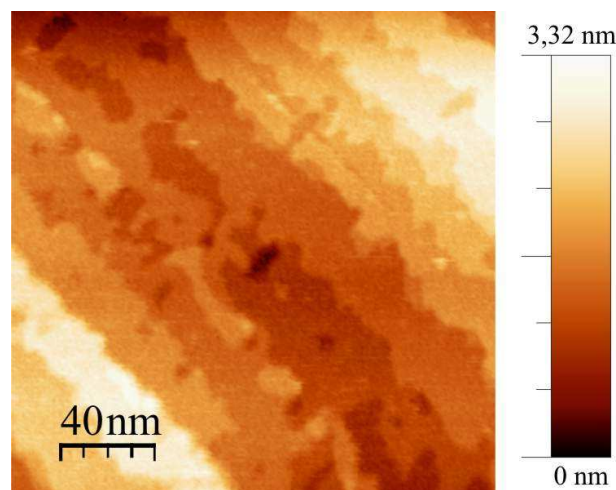


Abbildung 6.5.: Topographiebild einer anderen Oberflächenbeschaffenheit von Calcit in PEG. Anstelle von klar definierten Stufen weisen die Strukturen auf der Oberfläche verwaschene Kanten auf. (Publiziert in [22].)

Ebenso wie flache Terrassen und geradlinige Stufenkanten konnten auch andere Strukturen der Calcitoberfläche in PEG abgebildet werden. Die Abb. 6.5 zeigt geschwungene Stufenkanten und ausgewaschene Strukturen auf der Calcitoberfläche. Die Abbildungsparameter sind $f_0 = 49897 \text{ Hz}$, eine Amplitude $A = 0,3 \text{ nm}$ und eine Frequenzverschiebung von $\Delta f = +16 \text{ Hz}$.

Mit dem Park Mikroskopkopf konnten monoatomare Stufen auf Calcit abgebildet werden. Selbst mit dem vertikalen Mikroskop war es nicht möglich, atomare Auflösung von Calcit in PEG zu erhalten. Bisher konnte in Flüssigkeit noch nicht der verbesserte Kraftsignalwandler getestet werden. In Zukunft werden damit bessere Auflösungen zu erwarten sein.

7. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde mit dynamischer Rasterkraftmikroskopie an Luft und in Flüssigkeiten bei kleinen Schwingungsamplituden gemessen. In den letzten Jahren wurde festgestellt, dass die bestmögliche Auflösung von Oberflächen mit kleinen Amplituden der Kraftsensoren erreicht werden kann [2, 5]. Die am weitverbreitetsten Kraftsensoren sind Federbalken mit integrierten Spitzen aus Silizium, die eine Steifigkeit von etwa 40 N/m und Resonanzfrequenzen von etwa 150 kHz haben. Doch für Messungen an Luft und in Flüssigkeiten ist es schwer, mit diesen geringen Sensorsteifigkeiten bei kleinen Amplituden abzubilden. Durch die Nutzung des qPlus Sensors als Kraftsensor, der eine höhere Steifigkeit besitzt, kann dies vereinfacht werden. Die hier verwendeten qPlus Sensoren besitzen eine Steifigkeit von etwa 4300 N/m und Resonanzfrequenzen von etwa 50 kHz.

Rauschbetrachtungen zeigen, dass die hohe Steifigkeit und die niedrigere Resonanzfrequenz des qPlus Sensors von Nachteil für den minimal messbaren Kraftgradienten $\delta\langle k_{ts} \rangle_{min}$ sind. Durch höhere Gütewerte des qPlus Sensors kann dieser Nachteil wieder kompensiert werden.

Die hohe Auflösung der gezeigten Topographiebilder konnte nur durch die Verwendung von selbst hergestellten Diamantspitzen erreicht werden. Diese Spitzen zeigen, verglichen mit Metallspitzen, keine Abnutzungserscheinungen und reduzieren, aufgrund ihrer wasserabweisenden Eigenschaft, zusätzlich die wirkenden Kapillarkräfte.

An Luft sind hochaufgelöste Bilder von epitaktischem Graphen mit der Frequenzmodulations-Rasterkraftmikroskopie (engl.: Frequency Modulation Atomic Force Microscopy: FM-AFM) aufgenommen worden. Durch den Einbau eines neuen

Kraftsignalwandlers konnte die bestehende Auslenkungsrauschdichte des selbst-aufgebauten, vertikalen Messkopfes um 60% gesenkt werden. Dadurch konnten, neben bekannten Stufen und Faltungslinien auch Falten auf der Graphenoberfläche abgebildet werden, die einen Abstand von etwa 5,6 nm haben. Die Ursache dieser Falten ist noch ungeklärt. Die beiden auftretenden Faltenrichtungen bilden einen Winkel von 60° zueinander, weshalb vermutet wird, dass die hexagonale Struktur des Graphens der Ausgangspunkt für die Falten ist. Eine Möglichkeit besteht in der Einlagerung von Sauerstoff in das Graphengitter, was aber bisher noch nicht bestätigt werden konnte.

Mit Bestimmtheit lässt sich nur sagen, dass sich die Faltenstruktur nur auf manchen Terrassen der Probe bildet. Durch Rauheitsmessungen und aufgrund des Vorkommens von Faltungslinien lässt sich sagen, dass es sich dabei um mehrlagige Graphenschichten handelt. Da die hier verwendeten Proben eine Bedeckung von etwa einer Monolage haben, sollte es sich somit um eine Graphen-Doppellage handeln.

Auf Calcit in Polyethylenglycol ist es mit dem qPlus Sensor gelungen, atomare Stufen abzubilden. Weiterhin war es durch eine geringe Änderung des Regelpunktes (der Frequenzverschiebung) möglich, mit der FM-AFM Monolagen der Calcitoberfläche abzulösen.

Für weitere Projekte ist die Anschaffung einer neuen Messelektronik geplant, sowie eine weitere Reduzierung der Auslenkungsrauschdichte durch den Einbau neuer Vorverstärker. Durch die Verwendung neuer Stimmgabeln mit einem optimierten Verhältnis von Resonanzfrequenz zu Steifigkeit kann das Rauschen ebenso minimiert werden. Dadurch sind für kommende Projekte die bestmöglichen Ausgangsbedingungen für atomare Auflösung an Luft und in Flüssigkeit gegeben.

Appendix

A. Die Stimmgabel als harmonischer Oszillator

Die Bewegungsgleichung eines qPlus Sensors entspricht der eines einseitig eingespannten Balkens. Diese Bewegung kann über die Bewegungsgleichung des gedämpften harmonischen Oszillators berechnet werden:

$$\ddot{x} + 2\gamma\dot{x} + \omega_0^2 x = A_{drive} \cdot \omega_0^2 \cdot \cos(\omega t) , \quad (\text{A.1})$$

wobei hier γ der Dämpfung, $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$ der Eigenfrequenz des Sensors und A_{drive} der Amplitude der externen Anregung entspricht.

Die Lösung für diese Differentialgleichung ist:

$$A(\omega) = A_{drive} \cdot \frac{\omega_0^2}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega_0^2 \omega^2 / Q^2}} \quad (\text{A.2})$$

$$A(\omega) = A_{drive} \cdot |G(\omega)| , \quad (\text{A.3})$$

wobei $|G(\omega)|$ der Betrag der Transferfunktion ist mit der Güte Q , die definiert ist als $Q = \frac{\omega_0}{2\gamma}$.

Wie schon von Albrecht et al. [14] gezeigt wurde, kann man nun die Schwingungsamplitude, die durch thermisches Rauschen angeregt wird, mit Hilfe der eben berechneten Transferfunktion bestimmen.

Wenn der Sensor thermisch angeregt wird, gilt für die im System gespeicherte Energie:

$$\frac{1}{2} \cdot k \cdot \langle x^2 \rangle = \frac{1}{2} \cdot k_B \cdot T , \quad (\text{A.4})$$

mit $\langle x^2 \rangle$ als mittlerer quadratischer Auslenkung des Sensors. Man bekommt die Amplitude F_{th} , der zufälligen antreibenden Kraft mit weißer Rauschdichte, durch Integration:

$$\langle x^2 \rangle = \frac{k_B T}{k} = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty F_{th}^2 \cdot |G(\omega)|^2 d\omega, \quad (\text{A.5})$$

$$\Rightarrow F_{th} = \sqrt{\frac{4k_B T}{kQ\omega_0}}. \quad (\text{A.6})$$

B. Analyse des Rauschens aus dem thermisch angeregten Spektrum

Das thermisch angeregte Spektrum eines Kraftsensors lässt sich mit einem Spektrumanalysator messen. Hierbei werden die Amplituden bei diskreten Frequenzen des Kraftsignals dargestellt. Das Frequenzspektrum wird mit dem Spektrumanalysator SR760 von Stanford Research gemessen. Ein so gemessenes Spektrum ist in Abb. B.1 dargestellt, hierbei wird die Frequenz gegen die spektrale Leistungsdichte n^2 [pV²/Hz] aufgetragen.

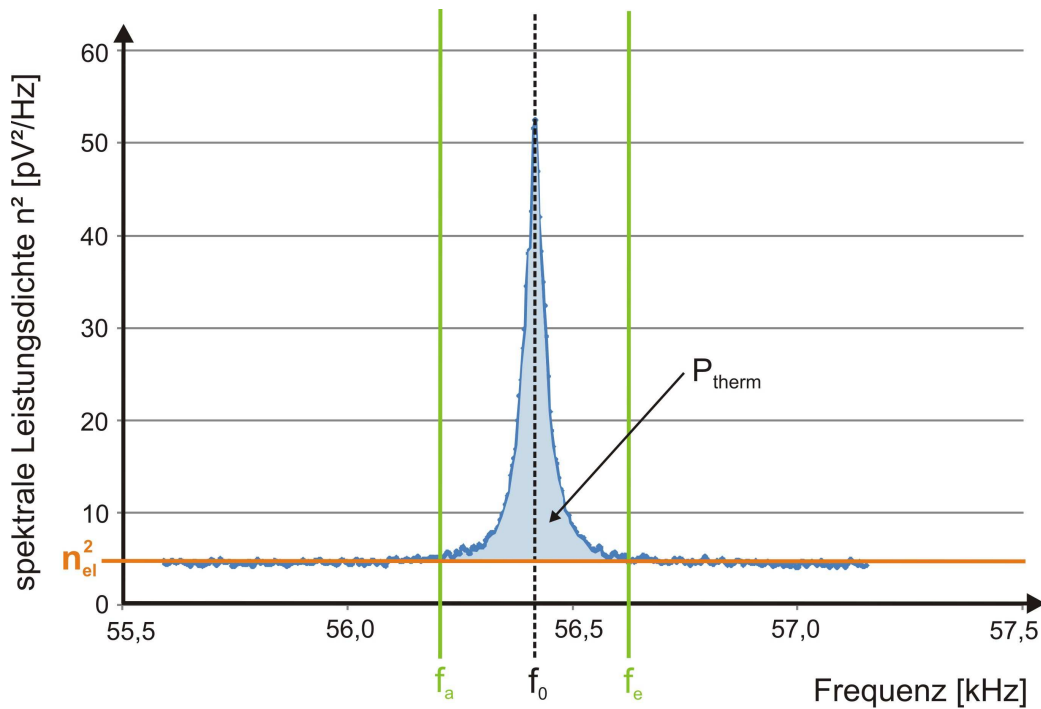


Abbildung B.1.: Thermisch angeregtes Spektrum eines Kraftsensors, gemessen mit dem Spektrumanalysator SR760. Es ist die Frequenz gegen die spektrale Leistungsdichte n^2 aufgetragen. Um die Fläche P_{therm} unterhalb der Resonanzkurve zu bestimmen, wird die spektrale Leistungsdichte von f_a bis f_e integriert und die konstante elektrische Rauschleistungsdichte n_{el}^2 davon abgezogen. Aus der so berechneten Fläche P_{therm} und der bekannten thermischen Schwingungsamplitude A_{therm} wird erst die Sensitivität S und schließlich die Auslenkungsrauschdichte $n_q = n_{el}/S$ bestimmt.

Um aus diesem Graph die Auslenkungsrauschdichte $n_q = n_{el}/S$ des Kraftsensors zu bestimmen, muss zuerst die elektrische Rauschdichte n_{el} und die Sensitivität S des Sensors ermittelt werden. Die Sensitivität kann theoretisch über die Dimensionen und piezoelektrischen Konstanten der Quarzstimmgabel sowie dem Rückkoppelwiderstand bestimmt werden [4]. Experimentell wird sie definiert über das Verhältnis von der messbaren Spannung $V_{therm} = \sqrt{P_{therm}}$ zur thermischen Schwingungsamplitude A_{therm} [20]:

$$S = \frac{\sqrt{P_{therm}}}{A_{therm}} = \sqrt{P_{therm} \frac{k}{k_B T}} \quad (B.1)$$

$$P_{therm} = \int_{f_a}^{f_e} n^2 df - [f_e - f_a] n_{el}^2. \quad (B.2)$$

Die thermische Leistung P_{therm} entspricht in Abb. B.1 der Fläche unter der thermisch angeregten Resonanzkurve, abzüglich der elektrischen Rauschleistungsdichte n_{el}^2 innerhalb des Intervalls f_a bis f_e .

Die elektrische Rauschdichte kann aus Abb. B.1 abgelesen werden und entspricht etwa $n_{el} = \sqrt{4,6 \text{ pV}^2/\text{Hz}} = 2,1 \mu\text{V}/\sqrt{\text{Hz}}$. Zur Vereinfachung und Automatisierung des Auswerteprozesses wurde im Rahmen der Diplomarbeit von Frederico de Faria Elsner ein Matlab Programm geschrieben [39]. Nach Modifikationen durch A.J. Weymouth (graphische Oberfläche und Ergänzung der Ausgabeparameter) und E. Wutscher (Änderungen der Übertragungsfunktion) wird das Matlab Programm seit Mai 2010 verwendet.

Die elektrische Rauschdichte n_{el} und die thermische Leistung P_{therm} werden aus den Messdaten der Resonanzkurve berechnet. Danach wird durch die vorhandenen Messdaten gemäß der Gleichung:

$$\begin{aligned} n^2 &= n_{el}^2 + F_{th}^2 \cdot S^2 \cdot |G(f)|^2 \\ &= n_{el}^2 + \frac{F_{th}^2 \cdot S^2 \cdot f_0^4}{(f_0^2 - f^2)^2 + f_0^2 f^2 / Q^2} \\ &= n_{el}^2 + \frac{2}{\pi Q} \cdot \frac{P_{therm} \cdot f_0^3}{(f_0^2 - f^2)^2 + f_0^2 f^2 / Q^2} \end{aligned} \quad (B.3)$$

eine Kurve angepasst und somit die verbleibenden Parameter Q , f_0 und S bestimmt. Hier wurde die Sensitivität nach Gleichung (B.1) und die thermische Amplitude gemäß Gleichung (A.6) eingesetzt. Die somit erfolgte Auswertung der Daten (dieselben wie in Abb. B.1) wird in Abb. B.2 gezeigt.

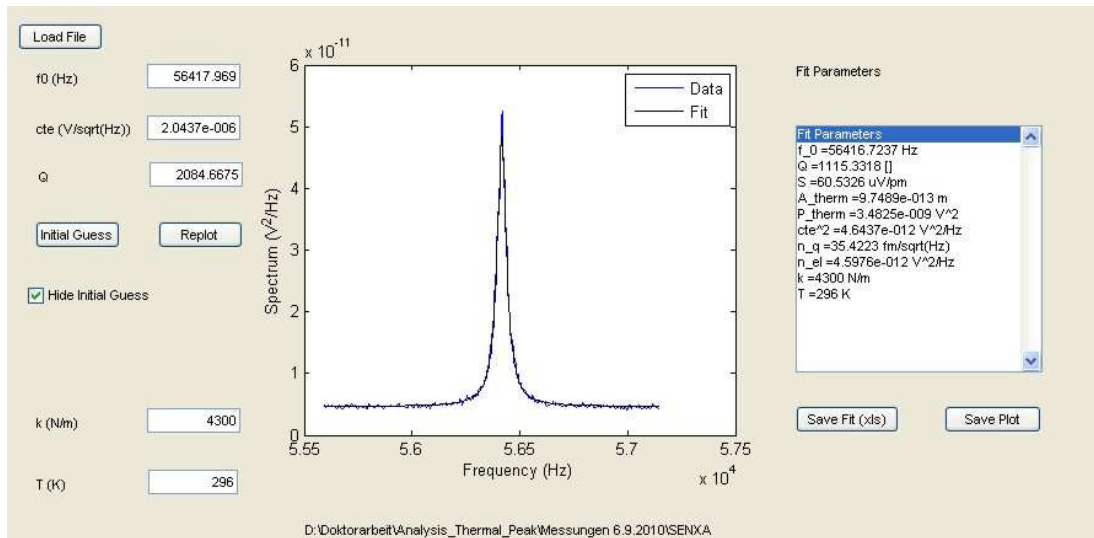


Abbildung B.2.: Graphische Oberfläche des Matlab Programms zur Auswertung von thermisch angeregten Kraftsensorschwingungen. Auf der linken Seite befinden sich oben die vom Programm gewählten Startparameter, unten können sowohl die Steifigkeit k als auch die Temperatur T manuell angepasst werden. In der Mitte sieht man einerseits den Graphen der gemessenen Daten (Data) sowie den Graphen aus den berechneten Parametern (Fit). Die ermittelten Parameter, wie f_0 , Q , S und n_q werden auf der rechten Seite ausgegeben.

Auf der linken Seite werden die vom Programm gewählten Anfangsparameter für die Anpassung der Resonanzkurve gelistet. Darunter befinden sich Eingabefelder für die Steifigkeit k und die Temperatur T , die manuell angepasst werden können. Der Graph in der Mitte stellt die gemessenen Daten (data) und die nach Gleichung (B.3) gefitteten Daten (Fit) dar. Hier zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen und den berechneten Daten. Auf der rechten Seite werden die berechneten Daten ausgegeben, wie die Resonanzfrequenz f_0 , die Güte Q , die Sensitivität S und die Auslenkungsrauschdichte n_q .

Literaturverzeichnis

- [1] FUKUMA, T., K. KOBAYASHI, K. MATSUSHIGE und H. YAMADA: *True atomic resolution in liquid by frequency-modulation atomic force microscopy*. Applied Physics Letters, 87:034101, 2005.
- [2] GIESSIBL, F. J.: *Calculation of the optimal imaging parameters for frequency modulation atomic force microscopy*. Applied Surface Science, 140(3-4):352–357, 1999.
- [3] GIESSIBL, F. J.: *High-speed force sensor for force microscopy and profilometry utilizing a quartz tuning fork*. Applied Physics Letters, 73(26):3956, 1998.
- [4] GIESSIBL, F. J.: *Atomic resolution on Si(111)-(7x7) by noncontact atomic force microscopy with a force sensor based on a quartz tuning fork*. Applied Physics Letters, 76(11):1470, 2000.
- [5] GIESSIBL, F. J.: *Subatomic Features on the Silicon (111)-(7x7) Surface Observed by Atomic Force Microscopy*. Science, 289(5478):422–425, Juli 2000.
- [6] TERNES, M., C. P. LUTZ, C. F. HIRJIBEHEDIN, F. J. GIESSIBL und A. J. HEINRICH: *The force needed to move an atom on a surface*. Science, 319(5866):1066–9, Februar 2008.
- [7] GROSS, L., F. MOHN, N. MOLL, P. LILJEROTH und G. MEYER: *The chemical structure of a molecule resolved by atomic force microscopy*. Science, 325(5944):1110–4, August 2009.
- [8] BINNIG, G., H. ROHRER, C. GERBER und E. WEIBEL: *Surface studies by scanning tunneling microscopy*. Physical Review Letters, 49(1):57–61, 1982.

- [9] BINNIG, G. und H. ROHRER: *Scanning tunneling microscopy - from birth to adolescence*. Reviews of Modern Physics, 59(3):615–625, Juli 1987.
- [10] BINNIG, G., C. QUATE und CH. GERBER: *Atomic Force Microscope*. Physical Review Letters, 56(9):930–933, März 1986.
- [11] BINNIG, G., CH. GERBER, E. STOLL, T. R. ALBRECHT und C. F. QUATE: *Atomic Resolution with Atomic Force Microscope*. Europhysics Letters, 3(12):1281–1286, Juni 1987.
- [12] GIESSIBL, F. J.: *Advances in atomic force microscopy*. Reviews of Modern Physics, 75(3):949–983, Juli 2003.
- [13] MARTIN, Y., C. C. WILLIAMS und H. K. WICKRAMASINGHE: *Atomic force microscope-force mapping and profiling on a sub 100-Å scale*. Journal of Applied Physics, 61(10):4723, 1987.
- [14] ALBRECHT, T. R., P. GRUETTER, D. HORNE und D. RUGAR: *Frequency modulation detection using high-Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity*. Journal of Applied Physics, 69(2):668, 1991.
- [15] HÄNSCH, T. W.: *Nobel Lecture*. The Nobel Foundation, Stockholm, 2005.
- [16] GIESSIBL, F. J.: *A direct method to calculate tip-sample forces from frequency shifts in frequency-modulation atomic force microscopy*. Applied Physics Letters, 78(1):123, 2001.
- [17] MORITA, S., R. WIESENDANGER und E. MEYER (Herausgeber): *Noncontact atomic force microscopy*. Springer, 2002.
- [18] FUKUMA, T. und S. P. JARVIS: *Development of liquid-environment frequency modulation atomic force microscope with low noise deflection sensor for cantilevers of various dimensions*. Review of Scientific Instruments, 77(4):043701, 2006.
- [19] KOBAYASHI, K., H. YAMADA und K. MATSUSHIGE: *Frequency noise in frequency modulation atomic force microscopy*. The Review of scientific instruments, 80(4):043708, 2009.

- [20] HEMBACHER, S., F. J. GIESSIBL und J. MANNHART: *Evaluation of a force sensor based on a quartz tuning fork for operation at low temperatures and ultrahigh vacuum*. Applied Surface Science, 188(3-4):445–449, März 2002.
- [21] RODE, S., N. OYABU, K. KOBAYASHI, H. YAMADA und A. KUEHNLE: *True Atomic-Resolution Imaging of (1014) Calcite in Aqueous Solution by Frequency Modulation Atomic Force Microscopy*. Langmuir, 25:2850–2853, Februar 2009.
- [22] WUTSCHER, ELISABETH und FRANZ J. GIESSIBL: *Atomic force microscopy at ambient and liquid conditions with stiff sensors and small amplitudes*. Review of Scientific Instruments, 82(9):093703, 2011.
- [23] FUKUMA, T., T. ICHII, K. KOBAYASHI, H. YAMADA und K. MATSUSHIGE: *True-molecular resolution imaging by frequency modulation atomic force microscopy in various environments*. Applied Physics Letters, 86(3):034103, 2005.
- [24] WEISENHORN, A. L., P. K. HANSMA, T. R. ALBRECHT und C. F. QUATE: *Forces in atomic force microscopy in air and water*. Applied Physics Letters, 54(26):2651, Februar 1989.
- [25] HENDERSON, M.: *The interaction of water with solid surfaces: fundamental aspects revisited*. Surface Science Reports, 46(1-8):1–308, Mai 2002.
- [26] GAN, Y.: *Atomic and subnanometer resolution in ambient conditions by atomic force microscopy*. Surface Science Reports, 64(3):99–121, 2009.
- [27] LIU, H. und B. BHUSHAN: *Nanotribological characterization of molecularly thick lubricant films for applications to MEMS/NEMS by AFM*. Ultramicroscopy, 97(1-4):321–40, 2003.
- [28] PARK, S. und C. F. QUATE: *Theories of the feedback and vibration isolation systems for the scanning tunneling microscope*. Review of scientific instruments, 58(11):2004–2009, 1987.
- [29] CHEN, C. J. (Herausgeber): *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*. Oxford University Press, 2008.

- [30] HIERMAIER, VERENA: *Messung elektronischer und mechanischer Eigenschaften beim Übergang von Graphit zu Graphen*, Diplomarbeit, 2009.
- [31] MAUERER, TOBIAS: *Rasterkraftmikroskopie mit kleinen Amplituden auf Graphenproben bei Umgebungsbedingungen*, Diplomarbeit, 2011.
- [32] GIESSIBL, F. J.: *Offenlegungsschrift*, 1996.
- [33] SCHMID, M., J. MANNHART und F. J. GIESSIBL: *Searching atomic spin contrast on nickel oxide (001) by force microscopy*. Physical Review B, 77(4):045402, Januar 2008.
- [34] OLBRICH, A., B. EBERSBERGER, C. BOIT, PH. NIEDERMANN, W. HÄNNI, J. VANCEA und H. HOFFMANN: *High aspect ratio all diamond tips formed by focused ion beam for conducting atomic force microscopy*. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, 17(4):1570, 1999.
- [35] MARTI, O., B. DRAKE und P. K. HANSMA: *Atomic force microscopy of liquid-covered surfaces: Atomic resolution images*. Applied Physics Letters, 51(7):484, 1987.
- [36] GERMANN, G. J., G. M. MCCLELLAND, Y. MITSUDA, M. BUCK und H. SEKI: *Diamond force microscope tips fabricated by chemical vapor deposition*. Review of Scientific Instruments, 63(9):4053, 1992.
- [37] OESTERSCHULZE, E., W. SCHOLZ, CH. MIHALCEA, D. ALBERT, B. SOBISCH und W. KULISCH: *Fabrication of small diamond tips for scanning probe microscopy application*. Applied Physics Letters, 70(4):435, 1997.
- [38] SMOLKA, MARTIN: *Minimierung des Bildrauschens in der dynamischen Rasterkraftmikroskopie*, Diplomarbeit, 2008.
- [39] DE FARIA ELSNER, FREDERICO: *Untersuchung der Rauschgrenzen bei der Messung kleinster mechanischer Auslenkungen*, Diplomarbeit, 2010.
- [40] KÖSTNER, ELISABETH: *Dynamische Rasterkraftmikroskopie mit kleinen Amplituden bei Umgebungsbedingungen*, Diplomarbeit, 2007.

- [41] NT-MDT: *Eichgitter TGZ1*, 28. April 2011.
http://www.ntmdt-tips.com/catalog/gratings/afm_cal/products/TGZ1.html.
- [42] BINNIG, G., H. ROHRER, CH. GERBER und E. WEIBEL: *7×7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space*. Physical Review Letters, 50(2):120–123, Januar 1983.
- [43] MIZES, H., S. PARK und W. HARRISON: *Multiple-tip interpretation of anomalous scanning-tunneling-microscopy images of layered materials*. Physical Review B, 36(8):4491–4494, September 1987.
- [44] HEMBACHER, S., F. J. GIESSIBL, J. MANNHART und C. F. QUATE: *Revealing the hidden atom in graphite by low-temperature atomic force microscopy*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 100(22):12539–42, Oktober 2003.
- [45] SOLER, J.M., A.M. BARO, N. GARCIA und H. ROHRER: *Interatomic forces in scanning tunneling microscopy: Giant corrugations of the graphite surface*. Physical review letters, 57(1), 1986.
- [46] NOVOSELOV, K. S., A. K. GEIM, S. V. MOROZOV, D. JIANG, Y. ZHANG, S. V. DUBONOS, I. V. GRIGORIEVA und A. A. FIRSOV: *Electric field effect in atomically thin carbon films*. Science, 306(5696):666–9, Oktober 2004.
- [47] BOMMEL, A. J. VAN, J. E. CROMBEEN und A. VAN TOOREN: *LEED and Auger electron observations of the SiC (0001) surface*. Surface Science, 48:463–472, 1975.
- [48] JOHANSSON, L., F. OWMAN und P. MARTENSSON: *High-resolution core-level study of 6H-SiC(0001)*. Physical review. B, Condensed matter, 53(20):13793–13802, Mai 1996.
- [49] FORBEAUX, I., J. M. THEMLIN und J. M. DEBEVER: *Heteroepitaxial graphite on 6H-SiC (0001): Interface formation through conduction-band electronic structure*. Physical Review B, 58(24):396–406, 1998.

- [50] JOHANSSON, L. I., P. A. GLANS und N. HELLGREN: *A core level and valence band photoemission study of 6H-SiC (0001)*. Surface Science, 405(2-3):288–297, Mai 1998.
- [51] FORBEAUX, I., J. M. THEMLIN und J. M. DEBEVER: *High-temperature graphitization of the 6H-SiC (000-1) face*. Surface Science, 442:9–18, 1999.
- [52] EMTSEV, K., F. SPECK, TH. SEYLLER, L. LEY und J. RILEY: *Interaction, growth, and ordering of epitaxial graphene on SiC{0001} surfaces: A comparative photoelectron spectroscopy study*. Physical Review B, 77(15):1–10, April 2008.
- [53] HASS, J., W. A. DE HEER und E. H. CONRAD: *The growth and morphology of epitaxial multilayer graphene*. Journal of Physics: Condensed Matter, 20(32):323202, August 2008.
- [54] WUTSCHER, ELISABETH: *STM/AFM measurements on graphite and epitaxial graphene at ambient conditions*. In: BUNDESMAN, J., G. SCHARF und M. GRIFONI (Herausgeber): *Workshop Report I 2010*, Seiten 107–116. Graduiertenkolleg 1570, Electronic Properties of Carbon Based Nanostructures, 2011.
- [55] EMTSEV, K. V., A. BOSTWICK, K. HORN, J. JOBST, G. L. KELLOGG, L. LEY, J. L. MCCHESENEY, T. OHTA, S. RESHANOV, J. RÖHRL, E. ROTENBERG, A. K. SCHMID, D. WALDMANN, H. B. WEBER und T. SEYLLER: *Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide*. Nature materials, 8(3):203–7, März 2009.
- [56] FILLETER, T., K. V. EMTSEV, TH. SEYLLER und R. BENNEWITZ: *Local work function measurements of epitaxial graphene*. Applied Physics Letters, 93(13):133117, 2008.
- [57] FILLETER, T., J. MCCHESENEY, A. BOSTWICK, E. ROTENBERG, K. V. EMTSEV, TH. SEYLLER, K. HORN und R. BENNEWITZ: *Friction and Dissipation in Epitaxial Graphene Films*. Physical Review Letters, 102(8):086102, Februar 2009.

- [58] OHNESORGE, F. und G. BINNIG: *True atomic resolution by atomic force microscopy through repulsive and attractive forces*. Science, 260(5113):1451–6, Juni 1993.
- [59] SHIRAKI, R., P. A. ROCK und W. H. CASEY: *Dissolution Kinetics of Calcite in 0.1M NaCl Solution at Room Temperature : An Atomic Force Microscopic (AFM) Study*. Aquatic Geochemistry, 6(1986):87–108, 2000.
- [60] JONES, C. E., P. R. UNWIN und J. V. MACPHERSON: *In situ observation of the surface processes involved in dissolution from the cleavage surface of calcite in aqueous solution using combined scanning electrochemical-atomic force microscopy (SECM-AFM)*. Chemphyschem, 4(2):139–46, 2003.
- [61] WASYLENKI, L., P. DOVE, D. WILSON und J. DE YOREO: *Nanoscale effects of strontium on calcite growth: An in situ AFM study in the absence of vital effects*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 69(12):3017–3027, Juni 2005.
- [62] DAVIS, K. J., P. M. DOVE und J. J. DE YOREO: *The Role of Mg^{2+} as an Impurity in Calcite Growth*. Science, 290(5494):1134–1137, November 2000.
- [63] DE YOREO, J. J. und P. M. DOVE: *Materials science. Shaping crystals with biomolecules*. Science, 306(5700):1301–2, November 2004.
- [64] SHLUGER, A., R. WILSON und R. WILLIAMS: *Theoretical and experimental investigation of force imaging at the atomic scale on alkali halide crystals*. Physical Review B, 49(7):4915–4930, Februar 1994.
- [65] SCHIMMEL, TH., TH. KOCH, J. KÜPPERS und M. LUX-STEINER: *True atomic resolution under ambient conditions obtained by atomic force microscopy in the contact mode*. Applied Physics A, 68(4):399–402, 1999.
- [66] GAN, Y., E. WANLESS und G. FRANKS: *Lattice-resolution imaging of the sapphire (0001) surface in air by AFM*. Surface Science, 601(4):1064–1071, Februar 2007.

- [67] KLINOV, D. und S. MAGONOV: *True molecular resolution in tapping-mode atomic force microscopy with high-resolution probes*. Applied Physics Letters, 84(14):2697, 2004.
- [68] BELIKOV, S. und S. MAGONOV: *True Molecular-Scale Imaging in Atomic Force Microscopy: Experiment and Modeling*. Japanese Journal of Applied Physics, 45(No. 3B):2158–2165, März 2006.
- [69] HORCAS, I., R. FERNÁNDEZ, J. M. GÓMEZ-RODRÍGUEZ, J. COLCHERO, J. GÓMEZ-HERRERO und A. M. BARO: *WSXM: a software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology*. Review of Scientific Instruments, 78(1):013705, Januar 2007.
- [70] BIEDERMANN, L., M. BOLEN, M. CAPANO, D. ZEMLYANOV und R. REIFENBERGER: *Insights into few-layer epitaxial graphene growth on 4H-SiC(000-1) substrates from STM studies*. Physical Review B, 79(12):1–10, März 2009.
- [71] TEDESCO, J. L., G. G. JERNIGAN, J. C. CULBERTSON, J. K. HITE, Y. YANG, K. M. DANIELS, R. L. MYERS-WARD, C. R. EDDY, J. A. ROBINSON, K. A. TRUMBULL, M. T. WETHERINGTON, P. M. CAMPBELL und D. K. GASKILL: *Morphology characterization of argon-mediated epitaxial graphene on C-face SiC*. Applied Physics Letters, 96(22):222103, 2010.
- [72] GASKILL, D. K., G. G. JERNIGAN, P. M. CAMPBELL, J. L. TEDESCO, J. C. CULBERTSON, B. L. VANMIL, RACHAEL L. MYERS-WARD, CH. R. EDDY, JR. J. MOON, D. CURTIS, M. HU, D. WONG, C. MCGUIRE, J. A. ROBINSON, M. A. FANTON, J. P. STITT, TH. STITT, D. SNYDER, X. WENG und E. FRANTZ: *Epitaxial Graphene Growth on SiC Wafers*. ECS Transactions, Seite 8, Juli 2009.
- [73] HASS, J., W. A. DE HEER und E. H. CONRAD: *The growth and morphology of epitaxial multilayer graphene*. Journal of Physics: Condensed Matter, 20(32):323202, August 2008.

- [74] SEYLLER, T., K. EMTSEV, K. GAO, F. SPECK, L. LEY, A. TADICH, L. BROEKMAN, J. RILEY, R. LECKEY und O. RADER: *Structural and electronic properties of graphite layers grown on SiC(0001)*. Surface Science, 600(18):3906–3911, September 2006.
- [75] LAUFFER, P., K. EMTSEV, R. GRAUPNER, TH. SEYLLER, L. LEY, S. RESHANOV und H. WEBER: *Atomic and electronic structure of few-layer graphene on SiC(0001) studied with scanning tunneling microscopy and spectroscopy*. Physical Review B, 77(15):1–10, April 2008.
- [76] FUJII, S. und T. ENOKI: *Cutting of oxidized graphene into nanosized pieces*. Journal of the American Chemical Society, 132(29):10034–41, Juli 2010.
- [77] XU, Z. und K. XUE: *Engineering graphene by oxidation: a first-principles study*. Nanotechnology, 21(4):045704, Januar 2010.
- [78] PANDEY, D., R. REIFENBERGER und R. PINER: *Scanning probe microscopy study of exfoliated oxidized graphene sheets*. Surface Science, 602(9):1607–1613, Mai 2008.
- [79] HOOGENBOOM, B. W., H. J. HUG, Y. PELLMONT, S. MARTIN, P. L. T. M. FREDERIX, D. FOTIADIS und A. ENGEL: *Quantitative dynamic-mode scanning force microscopy in liquid*. Applied Physics Letters, 88(19):193109, 2006.
- [80] FISHER: *Scientific Datenblatt PEG 600*, 1. Juni 2011. <https://fscimage.fishersci.com/msds/19123.htm>.
- [81] KOROSI, G. und E. S. KOVATS: *Density and surface tension of 83 organic liquids*. Journal of Chemical & Engineering Data, 26(3):323–332, Juli 1981.
- [82] WIKIBOOKS: *Stoffdaten Wasser*, 1. Juni 2011. http://de.wikibooks.org/wiki/Tabellensammlung_Chemie/_Stoffdaten_Wasser.
- [83] RUTHS, M. und J. M. ISRAELACHVILI: *Principles and Applications of Tribology: Surface Forces and Nanorheology of Molecularly Thin Films*, Band 22, Seiten 859 – 924. Wiley, New York, September 1999.

- [84] BOUCHIAT, V. und D. ESTEVE: *Lift-off lithography using an atomic force microscope*. Applied Physics Letters, 69(20):3098, 1996.
- [85] HU, S., A. HAMIDI, S. ALTMAYER, T. KÖSTER, B. SPANGENBERG und H. KURZ: *Fabrication of silicon and metal nanowires and dots using mechanical atomic force lithography*. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, 16(5):2822, September 1998.

Danksagung

An erster Stelle möchte ich Prof. Gießibl für die Betreuung meiner Doktorarbeit einen herzlichen Dank aussprechen.

Außerdem danke ich Prof. Schüller für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Ganz herzlich danke ich meinem Mann Thorsten dafür, dass er immer für mich und meine Probleme da war. Ebenso danke ich unserem Sohn Maximilian, dass er mit die Zeit gegeben hat diese Arbeit fertigzustellen.

Ein großes Dankeschön an Maximilian Schneiderbauer, der immer ein offenes Ohr für alle Fragen hatte. Es war mir eine Freude Dich drei Jahre lang als Zimmerkollegen zu haben!

Weiterhin danke ich allen Mitgliedern des Lehrstuhls Gießibl, vor allem aber auch denjenigen, die die Gruppe inzwischen verlassen haben, insbesondere Florian Spann, Verena Hiermaier, Markus Duschl und Tobias Maurer.

Danke auch an Florian Speck und die Arbeitsgruppe von Prof. Thomas Seyller an der Universität Erlangen für die Herstellung und Zusendung der Graphenproben.